Chem. 27 m

E
<36614825460012
S
7
<36614825460012
Bayer. Staatsbibliothek

R

Claude Louis Berthollet
über die

Gesetze der Verwandschaft
in der Chemie.

Aus dem französischen übersetzt
mit Anmerkungen Zusätzen und einer synthetischen Darstellung von Berthollets Theorie versehen

von

Ernst Gottfried Fischer,

Professor der Mathematik und Physik an dem Berlinisch-Cöllnischen Gymnasium und Ehren-Mitglied der naturforschenden Gesellschaft zu Berlin.

Berlin, *bey G. C. Nauck.*

1802.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Vorrede des Uebersetzers.

Das Original, dessen Uebersetzung ich hier liefere, besteht aus einer längern Abhandlung, nebst zwei Fortsetzungen, welche Berthollet in dem ehemaligen Institut von Cairo im Messidor des siebenten Jahrs der franz. Rep. (im Jul. 1799.) vorgelesen hat. Im vorigen Jahr wurden sie in dem dritten Band der Memoiren des Nationalinstituts abgedruckt, zugleich aber wurde von dem Verfasser selbst ein vollständiger und wörtlicher Abdruck, der einzeln zu haben ist, veranstaltet. Der Titel dieses Abdrucks ist: *Recherches sur les lois de l' affinité, par le citoyen Berthollet*, Paris, an IX. (105 Seiten 8.). In den *Annales de Chimie*, *Tom.* 36, 37

und 38. befindet sich noch eine Art von Abdruck, der aber die sieben ersten Abschnitte nur im Auszug, und die Abschnitte 8 und 9, gar nicht enthält.

Von der Wichtigkeit dieses Werks, mit welchem in der Theorie der Chemie eine neue Epoche beginnt, habe ich nicht nöthig etwas zu sagen, da die Erwartung der Naturforscher schon längst darauf gespannt ist.

Was meine Uebersetzung betrifft, so habe ich sie mit aller der Sorgfalt gemacht, welche die Wichtigkeit des Inhalts, und der berühmte Name des Verfassers verdienten. Durch mehrmal wiederholtes Studium des Werks, habe ich mich des Geistes der neuen Theorie völlig zu bemächtigen gesucht, und hoffe durch meine Anmerkungen und Zusätze dem deutschen Leser das Studium derselben sehr erleichtert zu haben. Wer meine Arbeit richtig und genau würdigen will, den bitte ich, sich zuerst an das Werk des tiefsinnigen Berthollet im Original zu machen, dessen Studium man selbst in Frankreich nicht leicht findet. Ich gestehe ohne Bedenken, dafs ich bei manchen Stellen, zu der Ueberzeugung, den Sinn klar und scharf aufgefafst zu haben, nicht eher gekommen

bin, als bis ich das Ganze mehr als einmal durchgearbeitet hatte. Auch verdanke ich manche wichtige Aufklärung dem Scharfsinn zweier Männer, deren freundschaftlichen Umgang ich unter die glücklichen Verhältnifse meines Lebens rechne, des Hrn. Obermedicinalraths Klaproth, und des Hrn. Assessor Rose. Ich halte es für meine Pflicht, ihnen in meinem und der Leser Namen dafür öffentlich zu danken.

Ich habe dem Werk einen Versuch, Berthollet's Sätze synthetisch zusammenzustellen, angehängt. Ueber den Zweck dieses Versuchs habe ich mich in dem ersten Abschnitt desselben hinlänglich erklärt. Hier bemerke ich nur noch, dafs ich nicht wünsche, dafs die Leser die Ordnung umkehren, und diesen Anhang früher als Berthollet's Schrift lesen mögen, wenn dieses auch vielleicht der kürzere Weg scheinen sollte. Wer das, was ich im ersten Abschnitt des Anhangs über die Natur des synthetischen Vortrags gesagt habe, beherzigt, mufs einsehen, dafs Misverständnifse auf diesem Wege fast unvermeidlich seyn dürften.

Der Gütigkeit meines Freundes, des Hrn. Dr. Friedländer, der sich jetzt in Paris aufhält, verdanke ich einige biographische und

litterarische Notizen über den berühmten Verfasser, deren Mittheilung dem Leser nicht anders als interessant seyn kann. Mein Freund schrieb mir unter dem 10ten Oct. des vorigen Jahres: „Als ich Berthollet Ihren Vorsatz einige Zusätze der Uebersetzung seines Werks einzuverleiben mittheilte, worin sie seine Sätze synthetisch zusammenzustellen gedächten, schien ihm dieses Zusammentreffen sehr zu freuen, und er zeigte mir sogleich eine beträchtliche Arbeit, die er bereits nach eben dem Plan unternommen hatte, wozu die *Recherches*, die Sie übersetzen, nur der Vorläufer sind. Das Werk wird unter dem Titel: *Statique de la Chimie*, er weiſs noch nicht, wann, erscheinen. Aus dem, was er über dieses Werk äuſserte, läſst sich schlieſsen, daſs es von groſser Wichtigkeit seyn wird. Fortsetzungen von den *Recherches* wird er vermuthlich nicht liefern. — Was ich Ihnen über Berthollets Leben, aus mündlichen Erkundigungen, und den litterarischen Werken, die ich zur Hand habe, mittheilen kann, ist folgendes: *Claude Louis Berthollet* ist in einer kleinen Stadt des Departements du Mont Blanc gebohren, und jetzt etwa 52 Jahr alt. Er hat seine ersten

Studien in seiner Vaterstadt gemacht, ging alsdann nach Turin, und ist seit dreifsig und mehreren Jahren in Paris, wo er bis vor funfzehn Jahren als Arzt practisirte, und unter andern, Arzt bei dem letzten Herzog von Orleans gewesen ist. 1776. machte er sich durch eine Schrift, *Observations sur l' air* bekannt. 1780 wurde er Mitglied der Academie. Bald nachher (ungefähr 1784.) wurde er zu einem der Commissaire ernannt, welche die technischen Entdeckungen die dem Staat vorgeschlagen würden, untersuchen sollten. Diese Beförderungen scheinen bei ihm den Entschlufs die Praxis zu verlassen, begünstigt zu haben. Er hatte das letzte Amt etwa fünf Jahre, als die Revolution ausbrach, und ihm der Posten eines Membre de la Commission des Monnoyes á Paris (den jetzt Guyton hat), und die Professur in der Eccole polytechnique (damals, wo ich nicht irre Ecole normale genannt,) übertragen wurde. 1787. hat er *Méthode de Nomenclature chymique* herausgegeben, und 1791. *Elémens de l' art de Teinture*, welche Göttling übersetzt hat. Nächstdem schrieb er auch eine Vorrede, zur Uebersetzung des *Pörner*. Im Jahr 1795

machte er seine wichtige Entdeckung über das Bleichen, unter dem Titel, *Description du Blanchiment des toiles et de fils par l'acide muriatique oxigéné, et de quelques autres propriétés de cette liqueur relatives au arts,* bekannt. Man hatte ihm als er die Entdeckung machte gerathen nach England zu gehn, und sich ein Patent für dieselbe zu verschaffen, allein er hielt dieses aus Patriotismus wider sein Gewissen, und suchte vielmehr die Entdeckung in Frankreich zu verbreiten. Mehrere Engländer die bald darauf von seiner Entdeckung Gebrauch machten, schenkten ihm ein prächtiges Service aus Dankbarkeit und Achtung. Als Bonaparte Italien erobert hatte, ward Berthollet mit Monge als Commissair geschickt, um die Kunstwerke für die Republik auszusuchen, da machte er wohl zuerst die Bekanntschaft des Helden, und als Bonaparte nach dem Frieden von Campo Formio nach Paris zurückkam, liess er sich von Berthollet Vorlesungen über die Chemie in der Ecole polytechnique halten. Hier lernten sie sich näher kennen, und Berthollet erhielt hier den geheimen Auftrag, die Leute zu wählen, die

zur Expedition nach Egypten gebraucht werden sollten. In Egypten hat er das Institut, und mehrere Anstalten, deren die Armee bedurfte, einrichten helfen, und war bei dem Zuge nach Syrien stets unter Bonaparte's Begleitern. In Cairo beschäftigte ihn besonders der Aufsatz den Sie übersetzen. Es war unmöglich, vor die Thore von Cairo ohne Escorte zu gehen, ohne sich der Gefahr auszusetzen von Arabern ermordet zu werden. Dieses hielt die Gelehrten zu Hause, und mochte dem egyptischen Institut nicht wenig beförderlich gewesen seyn. Als Bonaparte zurückkam, kam Berthollet mit ihm, und ist seit dem 18ten Brumaire ein Mitglied des Senats. Die Vorlesungen in der Ecole polytechnique giebt er jetzt auf, ist aber einer der fleiſsigsten Besucher des Instituts, und nimmt an jeder wichtigen Discussion, die zumal Chemie betrifft, lebhaften Antheil. Seine übrigen Abhandlungen befinden sich im *Journal de Physique*, in den *Annales de Chimie*, in den *Mémoires de l'Ac. royale*, in den *Mémoires de Turin*, und in einigen andern periodischen Schriften. Er lebt jetzt auf dem Lande in Ar-

cueil etwa drei Lieus von Paris, in einem schön gelegenen und angebauten Landhause, wo er diesen ganzen Sommer mit der Einrichtung seines Laboratoriums und Instrumentensaals beschäftigt gewesen ist."

Zum Beschluſs dieser Vorrede, will ich noch bemerken, daſs meine Anmerkungen zu Berthollets Schrift, theils in den Text zwischen die Paragraphen eingerückt sind, theils sich unter dem Text befinden. Im ersten Fall unterscheiden sie sich vom Original durch kleinere Schrift; im letztern durch ein untergesetztes *F.*

Berlin, im April 1802.

Inhalt.

1ster Abschnitt. Gegenstand der Abhandlung. Seite 1
2ter Abs. Versuche welche beweisen, daſs bei der Wahlverwandschaft zwei entgegengesetzt wirkende Stoffe, den dritten, auf den sie wirken, unter sich theilen. S. 16
3ter Abs. Beobachtungen, welche dem Grundsatz der chemischen Wirksamkeit im Verhältniſs der chemischen Masse bestätigen. . . . S. 25
4ter Abs. Von den Modificationen der chemischen Wirkungen, durch die Unauflöslichkeit der Stoffe. . S. 43
5ter Abs. Von der Cohaesion und Krystallisation. S. 52
6ter Abs. Von der Elasticität der Stoffe, die sich in chemischer Wirksamkeit befinden. . S. 62
7ter Abs. Von der Wirkung des Wärmestoffs. S. 69
8ter Abs. Von der Efflorescenz. . . S. 79
9ter Abs. Von der Wirkung der Auflösungsmittel. S. 83
10ter Abs. Ueber die Methoden, die Wahlverwandschaften (durch Zahlen) zu bestimmen. . . S. 101
11ter Abs. Ueber einige Irrthümer, die ihren Grund in einer falschen Idée von der Wahlverwandschaft haben. . . . S. 115
12ter Abs. Von zusammengesetzten Verwandschaften. S. 130
13ter Abs. Von der Fällung metallischer Auflösungen, durch andere Metalle. . . S. 147
14ter Abs. Von der abgeleiteten Verwandschaft. S. 159
15ter Abs. Summarische Wiederholung. . S. 179

Erste Fortsetzung. Von dem Einfluſs der Quantitäten bei zusammengesetzten Verwandschaften. Seite 196
Zweite Fortsetzung. Von den metallischen Auflösungen und Niederschlägen. . . S. 236

Versuch einer synthetischen Darstellung von Berthollet's Theorie, von dem Uebersetzer. . Seite 263
I. Zweck dieses Versuchs. §. 1 — 6. . S. 265
II. Erklärungen. §. 7 — 24. . . . S. 270
III. Ueber die chemische Einwirkung zweier Stoffe auf einander. §. 25 — 59. . . . S. 279
Fundamentalsätze. §. 25 — 29. Wirkungen einer schwachen Verwandschaft zwischen zwei Flüssigkeiten §. 30 — 32. Auflösungen. §. 33 — 38. Neutralität. §. 39. und 40. Krystallisation. §. 41 — 45. Einfluſs der Wärme. §. 46 — 52. Abgeleitete Verwandschaft. §. 53 — 59.
IV. Ueber die Einwirkung von drei Stoffen auf einander, oder über die sogenannte einfache Wahlverwandschaft. §. 60 — 69. S. 309
V. Ueber den Begriff der Sättigung. §. 70 — 77. . S. 320
VI. Ueber die Einwirkung von vier Stoffen auf einander, oder über die sogenannte doppelte Wahlverwandschaft. §. 78 — 86. . . . S. 326

Untersuchungen
über die Gesetze der Verwandschaft.

Erster Abschnitt.

Gegenstand der Abhandlung.

1. Sollen wir je zu einer wohlbegründeten Theorie der Verwandschaften, und dadurch zu einer gründlichen Erklärung aller chemischen Erscheinungen gelangen, so werden wir alle Umstände, welche auf die chemischen Erscheinungen Einfluſs haben können, genau in Erwägung ziehen müssen. Denn die Erfahrung lehrt, daſs diese Erscheinungen nichts anders, als modificirte Wirkungen der Verwandschaftskraft sind,

und dafs in dieser die eigentliche Quelle aller chemischen Erscheinungen liegt.

Anmerk. des Uebers. Ich kann es mir nicht versagen, hier eine erläuternde Anmerkung beizufügen, die nach dem Geiste des Bertholletischen Vortrags vielleicht erst am Ende des Buchs stehen sollte, weil sie in der That erst ein Resultat aller hier angestellten Untersuchungen ist. Da ich aber beim wiederholten Studium dieser Untersuchungen bemerkt habe, dafs die Unbekanntheit mit diesem Resultate manche Stellen dunkel macht, so glaube ich durch Mittheilung derselben, den Lesern einen Dienst zu erweisen.

Obgleich unsere physicalischen Schriftsteller, in den Einleitungen zu ihren Lehrbüchern gewöhnlich den Begriff *Verwandschaft* ganz richtig, als das Bestreben heterogener Stoffe sich zu einer homogenen Mischung zu vereinigen erklären, so haben wir doch bisher, ohne es gewahr zu werden, in der wirklichen Anwendung einen äufserst vagen Gebrauch von diesem Worte gemacht, indem wir alles, was bei chemischen Erscheinungen vorgeht (z. B. Niederschläge, Krystallisationen etc.), als Wirkungen dieser Kraft ansehen. Berthollet zeigt aber in dieser Schrift mit grofsem Scharfsinn, und auf die überzeugendste Art, dafs bei jeder chemischen Erscheinung allerlei Nebenkräfte (Cohaesionskräfte, Expansivkräfte etc.) und mancherley modificirende Umstände (Quantität der Stoffe, Wirkung der Auflösungsmittel etc.), mitwirken, und dafs von der Nichtbeachtung dieser Dinge die Anomalien herrühren, die wir bisher so häufig in den chemischen Erscheinungen zu sehen glaubten.

Es ist daher klar, dafs zwar in den Verwandschaftskräften die Urquelle aller chemischen Erscheinungen liegt; dafs es aber zu einer vollständigen Theorie derselben gar

nicht hinreiche, bloſs zu untersuchen, welche Verwandschaften stärker oder schwächer sind, sondern daſs man erst die Theorie aller Nebenkräfte, und der mancherlei Umstände, durch welche ihre Wirkungen modificirt werden, aufstellen müsse, ehe man nur mit völliger Sicherheit wird bestimmen können, wie viel bei irgend einer chemischen Erscheinung auf Rechnung der Verwandschaftskräfte, oder auf Rechnung anderer Umstände zu setzen sey. Eine vollendete Theorie der chemischen Erscheinungen aufzustellen, ist daher schwerlich das Werk eines einzigen Zeitalters; aber Berthollet hat in der gegenwärtigen Schrift die Bahn dazu gebrochen.

2. Man darf nicht erwarten, daſs eine solche Arbeit in dem kurzen Zeitraum, seit welchem die Chemie regelmäſsig, und wissentschaftlich bearbeitet worden, zu einem beträchtlichen Grad von Vollkommenheit habe gelangen können.

Unter allen, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, hat sich unstreitig Bergman das meiste Verdienst erworben. Seine Abhandlung über die Wahlverwandschaft *) empfiehlt sich nicht nur durch richtige Blicke über die Natur der chemi-

*) De attractionibus electivis. In den Nov. act. Upsal. Vol. II. p. 159. ff. Desgl. in seinen Opusc. phys. et chem. Vol. III. p. 291 ff. F.

schen Verwandschaft, über die vereinigte, oder entgegengesetzte Wirkung ihrer Kräfte, und über die Umstände, welche ihre Wirkung modificiren, oder anomalisch machen können, sondern auch durch die grofse Menge der darin enthaltenen einzelnen Thatsachen. Und ob sich gleich seit den Arbeiten dieses grofsen Chemikers, die Menge der Beobachtungen und gründlichen Schriften sehr vermehrt hat, so kann man doch sagen, dafs seine Vorstellungsart eigentlich die allgemein angenommene sey. Diefs ist die Ursache, warum ich, bei den gegenwärtigen Untersuchungen, hauptsächlich sein Werk vor Augen gehabt habe.

3. Man nehme an, sagt Bergman, dafs ein Stoff *A* vollständig mit einem andern Stoff *B* gesättigt sey, und nenne ihre Verbindung *AB*. Wenn nun ein dritter Stoff *C*, den man hinzubringt, den Stoff *A* aus seiner Verbindung abscheidet, und statt seiner mit *A* in Verbindung tritt, so erhält man statt *AB*, eine neue Verbindung *AC*. Um daher die Wahlverwandschaft *) zweier

*) Man verwechsele nicht *Verwandschaft* und *Wahlverwandschaft*. Die erste ist ein sehr reeller Begriff, (m.

Stoffe *B* und *C* gegen einen dritten *A* zu bestimmen, fordert er, daſs man untersuchen solle, ob einer dieser Stoffe den andern aus seiner Verbindung mit dem dritten ausscheide. Er empfiehlt auch die umgekehrte Probe zu machen, d. h. zu untersuchen, ob der zweite Stoff den ersten aus seiner Verbindung mit dem dritten abscheiden könne. Er nimmt also an, es sey möglich, daſs beide Versuche übereinstimmende Resultate geben können, und er schlieſst nun, daſs der erste Stoff eine stärkere Verwandschaft gegen den dritten habe, als der zweite. Doch setzt er in der That hinzu, daſs man von dem zersetzenden Stoffe, bisweilen wohl eine sechsmal gröſsere Menge anwenden müsse, als zur unmittelbaren Sättigung mit dem Stoff, womit er sich zu verbinden strebt, erforderlich seyn würde.

4. Bergman's ganze Vorstellungsart beruht auf der Voraussetzung, daſs die Wahl-

vergl. d. Anm. zu §. 1.), die letzte ist eine bloſs hypothetische und nach Berthollets Untersuchungen unrichtige Vorstellungsart, über das Spiel der chemischen Kräfte, in dem im Text angegebenen Fall. F.

verwandschaft eine unveränderliche Kraft von solcher Beschaffenheit sey, daſs ein Stoff, der aus einer Verbindung durch einen andern abgeschieden ist, nicht wieder selbst durch den verdrängten Stoff abgeschieden werden könne. Man hat die Idée von der Unveränderlichkeit dieser Kraft so weit getrieben, daſs berühmte Scheidekünstler versucht haben, die Wahlverwandschaften der verschiedenen Stoffe durch Zahlen vorzustellen, welche unter einander verglichen ihre Kräfte ausdrücken sollten, und zwar unabhängig von der vorhandenen Menge.

Berth. erinnert im 15ten Abs. man könne den Ausdruck Wahlverwandschaft, *als Benennung einer Erscheinung, nicht einer Kraft*, allenfalls beibehalten. Aber diese Erscheinung ist, nach seinen Untersuchungen, die Wirkung mehrerer Kräfte und Umstände, und jede Hypothese muſs daher scheitern, welche sie aus einer einzigen und unveränderlich jedem Stoff inhärirenden Kraft ableiten will. Und wenn doch die Zahlen, welche besonders Guyton und Richter als Repräsentanten der Wahlverwandschaften aufstellen, in vielen Fällen den Erscheinungen Genüge thun, so wird man bei einer vertrautern Bekanntschaft mit Berthollets Idéen, nicht nur den Grund hiervon finden, sondern auch einsehen, warum gewisse andere Fälle sich unter die Hypothese nicht fügen wollen.

5. Ich habe mir vorgenommen, in dieser Abhandlung zu beweisen, daſs die Wahlver-

wandschaften nicht als absolute Kräfte wirken, vermittelst welcher ein Stoff durch einen andern geradezu aus seiner Verbindung verdrängt werden könnte; sondern dafs in allen Zusammensetzungen und Zersetzungen, welche eine Wirkung der Wahlverwandschaft sind, sich die Unterlage der Verbindung, d. h. derjenige Stoff, auf welchen zwei andere Stoffe mit entgegengesetzten Kräften wirken, zwischen diesen beiden Stoffen theile, und dafs das Verhältnifs der Theilung nicht blofs von der innern Stärke der Verwandschaften, sondern auch von der vorhandenen Menge der wirkenden Stoffe abhängig sey, so dafs zur Hervorbringung gleicher Grade der Sättigung die Menge ersetzen kann, was der Verwandschaft an innerer Kraft abgeht.

Berthollet's Sinn ist folgender: wenn man der Verbindung *AB*, den Stoff *C* entgegen setzt, so ist es unrichtig, was die bisherige Theorie will, dafs *A* gleichsam zwischen *B* und C wähle, und sich blofs mit dem näherverwandten verbinde: sondern *A* theilt sich in jedem Fall (wofern nicht Nebenkräfte den Erfolg anders bestimmen), zwischen *B* und *C*. Aber das Verhältnifs, in welchem es sich theilt, ist nicht blofs von der Verwandschaftskraft, mit welcher *B* und *C* auf *A* wirken, sondern auch von der Quantität in welcher die Stoffe *B* und *C* vorhanden sind, und wirken können, abhängig. Es geschieht daher in je-

dem Fall, (die Verwandschaft von *C* gegen *A* sey stärker oder schwächer als die von *B* gegen *A*), wenigstens eine partielle Zersetzung von *AB*. Ja, wenn die Verwandschaft von *C* auch noch so schwach wäre, so kann dennoch eine beinahe vollständige Zersetzung von *AB* dadurch bewirkt werden, wofern es nur in hinlänglicher Menge wirken kann; wie Berth. durch eine Menge der feinsten Versuche und Beobachtungen, im zweiten und dritten Abschnitt beweifst. Man wird hieraus verstehen, was es heifst: „zur Hervorbringung gleicher Grade der Sättigung" (d. i. um einen bestimmten Theil von *A* mit *C* zu sättigen,) „könne die Menge von *C* ersetzen, was ihm an Verwandschaftskraft abgeht."

Berthollet nennt den Stoff *A* oben, wo im Text der Ausdruck *Unterlage der Verbindung* gebraucht ist, *l'objet de la combinaison:* in der Folge, wo derselbe Begriff häufig wieder vorkommt, nennt er ihn gewöhnlich *sujet de la comb.* Der Grund dieser Benennung scheint mir darin zu liegen, dafs *A*, als das *bleibende* Glied der Verbindung, gleichsam die Unterlage ist die nicht verändert wird, sondern nur den Nebenbestandtheil, mit dem sie verbunden ist, wechselt. Ich hoffe, dafs man den im deutschen gewählten Ausdruck, Unterlage der Verbindung, nicht unschicklich finden wird. Er bezeichnet, wie der franz. Ausdruck, blofs einen relativen Begriff. Wenn man auf salpetersaure Kalkerde Kali wirken läfst, so ist die Salpetersäure die Unterlage der Verbindung; läfst man hingegen auf die salpetersaure Kalkerde Schwefelsäure wirken, so ist umgekehrt die Kalkerde die Unterlage der Verbindung. Man verwechsele übrigens nicht den Ausdruck *Unterlage*, mit *Grundlage*, wodurch ich in der Folge das Wort *base*, welches bekanntlich von allen Stoffen gebraucht wird, die mit Säuern eine Verbindung eingehen, übersetzt habe.

Endlich muſs ich hier noch bemerken, daſs Berth. in der Folge gewissermaſsen noch mehr leistet, als er hier verspricht, indem er zeigt, daſs das Verhältniſs, in welchem sich *A* zwischen *B* und *C* theilt, nicht bloſs von den Verwandschaftskräften, welche *B* und *C* gegen *A* haben, und von den Quantitäten, in welchen *B* und *C* auf *A* wirken können, sondern auſser dem noch von mehrern andern Umständen, als Cohaesionskräften, oder Expansivkräften, welche den Stoffen *A, B, C*, oder den Verbindungen *AB*, *AC* eigen sind, desgleichen von den Veränderungen, welche die Wärme in diesen Stoffen bewirkt, und von mehreren andern Dingen, die alle einzeln erörtert werden, abhängig sey. Der oben ausgedrückte Satz enthält also bloſs das reine Gesetz für die Wirkung der Verwandschaftskräfte, abstrahirt von allem Einfluſs fremdartiger Kräfte.

Wenn ich behaupte, daſs durch die Menge die Verwandschaftskraft ersetzt werden könne, so folgt daraus, daſs die Wirksamkeit (action) eines Stoffs nach der Menge geschätzt werden müsse, welche erforderlich ist, um einen bestimmten Grad der Sättigung hervorzubringen. Ich nenne diese Menge die *(chemische) Masse* eines Stoffes, und sehe sie als das Maaſs der Sättigungsempfänglichkeit (capacité de saturation) verschiedener Stoffe an.

Man stelle sich vor, daſs der Verbindung *AB*, worin wie bisher immer, *A* die Unterlage ist, einmal der Stoff *C*, ein anderesmal der Stoff *D*, ein drittesmal der Stoff

E etc. entgegengesetzt werde, so wird es möglich seyn, durch jeden dieser drei Stoffe einen bestimmten Theil von *A*, (z. B. ein Drittel desselben) aus der Verbindung mit *B*, in die Verbindung mit *C*, *D*, *E*, zu versetzen, d. h. gleiche Grade der Sättigung hervorzubringen; aber, da die Verwandschaftskräfte von *C*, *D*, *E*, gegen *A* verschieden seyn werden, so werden hierzu verschiedene Quantitäten dieser Stoffe erforderlich seyn. Wüfste man nun, dafs unter gegebenen Umständen, von *C* 10 Theile, von *D* 20 Theile, und von *E* 40 Theile nöthig wären, so erhielte man eine bestimmte Vorstellung von der Wirksamkeit dieser Stoffe. Diese drei Zahlen würden nun die Empfänglichkeit, welche die drei Stoffe *C*, *D*, *E*, für eine Verbindung mit *A* besitzen, anzeigen, d. h. 10 Theile von *C*, 20 von *D*, und 40 von *E*, besitzen, gleiche Empfänglichkeit, von *A* gesättigt zu werden.

Ueber den Begriff der chemischen Masse sage ich hier nichts, da ihn Berth. gleich im folgenden selbst schärfer bestimmt, als es hier geschehen ist. Ich bemerke blofs, dafs ich das Beywort *chemisch* hinzugesetzt habe, (wie diefs Berth. selbst im 15ten Abschnitt thut), um alle Verwechslung mit der *mechanischen Masse* zu vermeiden.

Wenn ich demnach blofs die Verwandschaftskräfte der Stoffe vergleichen will, so werde ich meine Aufmerksamkeit auf die wägbare Menge richten müssen, welche für diesen Fall um der Vergleichung willen gleich angenommen werden mufs. Will ich hingegen die wirkliche Wirksamkeit zweier Stoffe allgemein vergleichen, so mufs ich auf

Verwandschaftskraft und Gewichtsmenge zugleich, d. h. auf die chemische Masse, sehen.

Wollte man die Verwandschaftskräfte von *B* und *C* gegen *A* vergleichen, so wäre die einfachste Idée zu diese Bestimmung zu gelangen, diese, daſs man der Verbindung *AB*, eine eben so groſse Quantität von *C*, als *B* beträgt, entgegensetzte. Das Verhältniſs, in welchem sich die Unterlage *A* theilen würde, wäre geradezu das Verhältniſs der Verwandschaftskräfte. Denn setzt man beide Verwandschaftskräfte gleich, so würde sich *A* zu gleichen Theilen zwischen *B* und *C* theilen, wäre aber die Verwandschaft von *B* doppelt so groſs als die von *C*, so würde *B* $\frac{2}{3}$ von *A* behalten, und *C* $\frac{1}{3}$ von *A* mit sich verbinden, u. s. f.

Um also die Verwandschaftskräfte von *B* und *C* auf eine ganz bestimmte Art anzugeben, müſste man von jedem eine Gewichtseinheit, z. B. eine Unze, oder auch 1 Gran, einer Quantität von *A* entgegensetzen, und lieſse sich dann ausmitteln, daſs sich *A* im Verhältniſs wie 3 zu 7 getheilt habe, so könnte man die Zahlen 3 und 7 als Repräsentanten der Verwandschaftskräfte, welche einem Gran jedes Stoffs beiwohnten, ansehen. Entstände nun die Frage, wie groſs die Kraft sey, welche z. B. in 50 Gran von *B* enthalten wäre, so ist klar, daſs sie durch 50mal 3, d. i. durch 150 vorgestellt werden müſste. Dieses Product aus der Verwandschaftskraft in die Gewichtsmenge ist Berthollets *chemische Masse*, durch welche eigentlich die gesammte Wirksamkeit einer gegebenen Gewichtsmenge bestimmt wird. Man bemerke hier noch die Analogie dieses Begriffs, mit dem Begriff der *mechanischen Masse*. Was bei jener Verwandschaft war, ist bei dieser specifische Schwere, d. h. diejenige Schwerkraft die einer räumlichen Einheit (z. B. 1 Cub. Zoll) des Körpers beiwohnt. Ferner was dort Gewichtsmenge

war, ist hier räumliche Menge. Wiegt der Cubikzoll eines Körpers 3 Loth, so werden 50 Cubikzoll eine mechanische Masse von 150 Loth haben. Die Richtigkeit dieser Erklärungen wird der folgenden §. noch sichtbarer machen.

Um voreiligen Folgerungen vorzubeugen, muſs ich aber noch bemerken, daſs Berthollet im 10ten Abschnitt mit sehr guten Gründen zeigt, daſs von dieser Speculation zur Bestimmung der Verwandschaftskräfte keine Anwendung gemacht werden könne, weil es unmöglich ist, das Spiel fremder Kräfte, welche das Verhältniſs, in welchem sich *A* theilt, afficiren, zu vernichten. Demohngeachtet aber ist diese Speculation von groſser Wichtigkeit, um die Grundbegriffe, auf welche es in der Verwandschaftslehre ankommt, scharf zu bestimmen.

6. Ich werde also für den im 3ten §. angenommenen Fall beweisen müssen, daſs wenn man den Stoff *C* auf die Verbindung *AB* wirken läſst, hieraus nicht geradezu die Verbindung *AC* entstehen werde, (es müſste denn seyn, daſs sich auſser der Verwandschaft auch noch andere Kräfte ins Spiel mischten,) sondern daſs sich *A* zwischen *B* und *C* im Verhältniſs ihrer Verwandschaft und ihrer Menge, d. h. im Verhältniſs ihrer chemischen Massen theilen werde.

Wie durch das bloſse Spiel einer fremden Kraft eine vollständige Zersetzung entstehen könne, davon giebt die kohlensaure Kalkerde, wenn man sie mit irgend einer andern Säure behandelt, ein Beispiel. Für diesen Fall

ist die Kalkerde die Unterlage der Verbindung, die wir bisher *A* genannt haben. Die Kohlensäure ist was wir *B* genannt haben, und *C* ist irgend eine andere Säure. Die Verwandschaft dieser Säure zur Kalkerde, mag stärker oder schwächer seyn, als die Verwandschaft zur Kohlensäure, so erfolgt eine Zersetzung, bloſs deswegen, weil die Kohlensäure, sobald sie nicht durch eine hinlängliche Kraft gebunden wird, den elastischen Aggregatzustand annimmt. Denn im ersten Augenblick der Einwirkung theilt sich nach Berth., die Kalkerde wirklich zwischen beiden Säuern im Verhältniſs der chemischen Massen, womit sie auf dieselbe wirken können Die Kohlensäure, der also ein Theil der Kalkerde entzogen worden, steht nun in einer losern Verbindung, als zu ihrer Fixirung erforderlich ist; ihre Elastizität gewinnt also das Uebergewicht; ein Theil derselben entweicht, und verläſst, um bildlich zu reden, freiwillig den Kampfplatz. Dadurch aber bekommt die andere Säure immer mehr das Uebergewicht, und kann nach und nach alle Kohlensäure bis auf einen unmerklich kleinen Theil austreiben.

7. Ich werde mich bey den folgenden Untersuchungen hauptsächlich der Säuern, und Alkalien (worunter ich auch die alkalischen Erden begreife) bedienen, weil in ihnen die stärksten Verwandschaftskräfte liegen, welche den Einfluſs anderer kleiner mitwirkenden Kräfte unmerklich machen können, weil ferner durch sie bisweilen vergleichbare Grade der Sättigung hervorgebracht werden, und weil sie endlich leicht erkennbare Resultate geben. Aber die Fol-

gerungen, welche ich aus ihren Eigenschaften herleiten werde, können auf alle Arten von Verbindungen angewendet werden; und mehrere Beispiele, die ich anführen werde, werden zeigen, daſs der festgesetzte Grundsatz auf alle chemische Wirkungen der Körper anwendbar sey.

Zuerst werde ich durch directe Versuche beweisen, daſs die chemische Wirksamkeit solcher Körper, die in Gegenwirkung auf einen Stoff begriffen sind, nicht bloſs von ihrer Verwandschaft, sondern auch von ihrer Quantität abhängig sey (Abs. II.). Dann werde ich eine Auswahl verschiedener Arten von Beobachtungen zusammenstellen, welche zur Bestätigung unsers Grundsatzes dienen, und den Umfang seiner Anwendbarkeit bemerklich machen werden (Abs. III.). Ich werde ferner die Umstände, welche die Anwendbarkeit des Grundsatzes modificiren, und die Eigenschaften der Körper, welche der chemischen Wirksamkeit derselben förderlich oder hinderlich sind, und welche auf die Verhältnisse der entstehenden Verbindungen Einfluſs haben können, untersuchen (Abs. IV — XI.). Ich werde diese Betrach-

tungen auf die zusammengesetzten Verwandschaften *) (Abs. XII.), und auf die Verwandschaften zusammengesetzter Stoffe **) (Abs. XIV.) anwenden. Mit einem Worte: ich werde überhaupt eine feste Grundlage zur allgemeinen, und besondern Theorie der chemischen Erscheinungen zu legen suchen.

*) Affinité complexe, was man sonst doppelte Wahlverwandschaft nennt. F.

**) Was B. hier affinité des corps composés nennt, heißt im 14ten Abschn. affinité resultante, abgeleitete Verwandschaft, d. h. die Verwandschaft zusammengesetzter Stoffe, sofern man sie als eine einzige Kraft, und als ein Resultat von den Verwandschaften der Bestandtheile ansehen kann. F.

Zweiter Abschnitt.

Versuche, welche beweisen, daſs bei der Wahlverwandschaft die beiden entgegengesetzt wirkenden Stoffe, denjenigen, der die Unterlage der Verbindung ist, unter sich theilen.

1. Gleiche Theile Kali *), und schwefelsauren Baryt, lieſs ich in einer geringen Menge Wasser anhaltend kochen. Das Kali war vermittelst des Alkohol bereitet, und enthielt nicht eine Spur von Kohlensäure. Ein eben so bereitetes Kali ist bei allen folgenden Versuchen angewendet worden. Die Abkochung geschah in einer Retorte, also nicht

*) Ich erinnere ein für allemal, daſs, so oft in der Folge die Wörter, Kali, Natron, Ammonium, Kalkerde, Baryt etc. ohne Beywort gebraucht werden, die genannten Stoffe allezeit im reinen oder aetzenden Zustand zu verstehen sind.

nicht in Berührung mit der Luft. Sie wurde bis zur Trockne fortgesetzt. Der Rückstand wurde erst mit Alkohol behandelt, um das Kali aufzulösen, dann mit Wasser, wodurch ich eine Auflösung erhielt, welche noch alkalische Eigenschaften zeigte. Der freie alkalische Stoff der letztern wurde mit Essigsäure gesättigt, worauf nach vorgängiger Abdampfung, eine sehr beträchtliche Menge kleiner Krystallen anschoſs, welche alle Eigenschaften des schwefelsauren Kali zeigten. Es war also der schwefelsaure Baryt zum Theil durch das Kali zersetzt worden, und die Schwefelsäure hatte sich zwischen den beiden Grundlagen getheilt.

2. Schwefelsaures Kali wurde mit einem gleichen Gewicht Kalkerde einem ähnlichen Versuch unterworfen. Aus dem trocknen Rückstande wurde das Kali durch Alkohol ausgezogen. Der nunmehrige Rückstand mit Wasser behandelt, lieferte eine obgleich nur geringe Quantität von schwefelsaurer Kalkerde, nebst schwefelsaurem Kali.

3. Ein Theil kleesaure Kalkerde und zwei Theile Kali, wurden mit einer geringen Menge Wasser bis zur Trockne im Ko-

chen erhalten, und darauf das freie Kali durch Alkohol abgesondert. Der Rückstand wurde mit Wasser behandelt, und gab durch Abdampfung Krystallen welche alle Kennzeichen des kleesauren Kali hatten.

4. Ein Theil kleesaure Kalkerde wurde mit zwei Theilen Salpetersäure im Kochen erhalten, bis der Rückstand trocken war. Von diesem Rückstand löfste der Alkohol einen Theil auf, und die Auflösung gab mit Kleesäure einen reichlichen Niederschlag. Diefs war ein Beweis, dafs sich salpetersaure Kalkerde gebildet hatte, die durch den Weingeist war aufgelöfst worden.

5. Ein Theil phosphorsaure Kalkerde, und zwei Theile Kali, wurden mit wenig Wasser bis zur Trockne im Kochen erhalten. Der Rückstand wurde erst mit Alkohol behandelt, um den alkalischen Theil abzusondern, und darauf mit Wasser. Aus der letzten Auflösung erhielt man vermittelst der Abdampfung Krystallen von phosphorsaurem Kali. Die nach dieser Krystallisation rückständige klare Flüssigkeit, enthielt noch überschüssiges Alkali. Nachdem dieses durch Salpetersäure gesättigt worden, fällte Kalk-

wasser und Barytwasser aus der Flüssigkeit, einen reichlichen Niederschlag. Ein Beweis, daſs sie noch phosphorsaures Kali enthielt, durch dessen Zersetzung sich phosphorsaure Kalkerde, und phosphorsaurer Baryt bildete.

6. Gleiche Theile von Kali, und von sehr fein zerriebener kohlensaurer Kalkerde, wurden anhaltend mit einer Quantität Wasser gekocht. Die filtrirte und völlig klare Flüssigkeit brauste ziemlich lebhaft mit Säuern auf. Nach geschehener Abdampfung wurde das überschüssige Alkali durch Alkohol ausgezogen, und so blieb eine Materie übrig, die alle Kennzeichen des kohlensauren Kali hatte.

7. Gleiche Theile von Natron und schwefelsaurem Kali, wurden mit einer Quantität Wasser bis zur Trockne eingekocht, und der Rückstand erst mit Alkohol, dann mit Wasser behandelt. Das durch den Alkohol ausgezogene Alkali wurde mit Schwefelsäure gesättigt, und gab dann vermittelst der Abdampfung schwefelsaures Natron, nebst einem Antheil von schwefelsaurem Kali. Die wäſsrige Auflösung des Rückstandes aber, gab nach der Abdampfung nicht nur Kry-

stallen von schwefelsaurem Kali, sondern auch eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Natron.

8. Man sieht, daſs in allen diesen Versuchen, Grundlagen, von denen man behauptet, daſs sie mit den Säuren sehr starke, und schwer zu trennende Verbindungen bilden, dennoch aus dieser Verbindung, durch eine andere Grundlage der man eine schwächere Verwandschaft zuschreibt, zum Theil abgeschieden worden, so daſs sich die Säure zwischen den beiden Grundlagen theilte. Eben so sieht man Säuren, die aus der Verbindung mit einer Grundlage, durch andere Säuern, deren Verwandschaft man als schwächer ansieht, theilweise abgeschieden worden, so daſs sich die Grundlage zwischen den beiden Säuern theilte.

Wenn man den zersetzenden Stoff nur in geringer Menge anwendet, so erfolgt keine merkliche Wirkung. Wenn ich aber schwefelsauren Baryt wiederholt mit neuen Portionen Kali behandelte, und jedesmal vorher den abgeschiedenen Baryt, und das gesättigte Kali durch Auslaugen hinwegschaffte, so kam ich bald dahin die Zer-

setzung beinahe vollständig zu machen. Die Wirkung ist also um desto gröſser, je gröſser die Menge des Stoffs ist, den man zum Zersetzen anwendet.

Eine Folge hievon ist, daſs wenn man nach Bergmans Vorschrift die sechsfache Menge dessen, was zur Sättigung der Säure oder Grundlage nöthig wäre anwendet, man eine Zersetzung erhält, die man leicht für vollständig halten kann, indem die Unterlage der Verbindung nur einen geringen Theil des Stoffs mit welchem sie verbunden war, an sich behält, und dieser geringe Theil kann sich leicht der Wahrnehmung gänzlich entziehen. Hätte aber Bergman mit Sorgfalt die entgegengesetzte Probe gemacht, die er selbst empfiehlt *), so würde er gesehen haben, daſs man auch durch sie eine Zersetzung erhält, wie die oben beschriebenen Versuche beweisen.

In dem Versuch §. 4. hatte die Salpetersäure der Kleesäure einen Theil der Kalkerde entzogen, der andere aber war mit der

*) Man vergl. I. 3.

Kleesäure in Verbindung geblieben. Nachdem aber die beiden neuen Verbindungen getrennt waren, wurde zu der welche aus Salpetersäure und Kalkerde bestand, eine Kleesäure gesetzt, welche noch durch keine Sättigung geschwächt war; daher entstand ein Niederschlag. Die Kalkerde theilte sich nochmals zwischen den beiden Säuern.

In den Versuch §. 5. hatte sich die Phosphorsäure zwischen der Kalkerde und dem Kali getheilt, und dem phosphorsauren Kali, war das überschüssige Kali entzogen worden. Als hierauf eine kleine Quantität Kalkerde und Baryt hinzu kam, bewirkten auch diese eine neue Theilung der Phosphorsäure.

9. Es ergiebt sich also aus allen diesen Versuchen, von denen wir in der Folge mehrere Umstände untersuchen werden, daſs wenn ein Stoff auf eine Verbindung wirkt, sich die Unterlage dieser Verbindung zwischen den beiden auf sie wirkenden Stoffen theile, und dieſs nicht nur im Verhältniſs der innern Stärke ihrer Verwandschaft, sondern auch im Verhältniſs ihrer Menge. Man muſs die beiden einwirkenden Stoffe als

zwei entgegengesetzte Kräfte ansehen, welche, so lange ihre Wirksamkeit dauert, sich in die Unterlage der Verbindung im Verhältnifs ihrer gesammten Wirksamkeit theilen, und diese hängt nicht blofs von der innern Stärke ihrer Verwandschaft, sondern auch von ihrer Quantität ab; so dafs eine Veränderung der Quantität auch eine Veränderung in der Wirkung hervorbringt. Diese zusammengesetzte Wirkung der Verwandschaft und der Menge, ist das, was wir oben (I. 5.) die *chemische Masse* genannt haben.

10. Aus den bisherigen Bemerkungen ergiebt sich die Folgerung, dafs die Wirksamkeit eines Stoffs auf eine Verbindung in eben dem Maafse abnimmt, in welchem sich derselbe der Sättigung nähert: denn man kann alsdann diesen Stoff betrachten als zusammengesetzt aus einem Theil der schon zur Sättigung gelangt ist, und einem andern der noch frei ist. Der erste ist als müssig anzusehen, der andere fährt fort auf den Rest der Verbindung zu wirken, nimmt aber in dem Maafse ab, in welchem die Sättigung zunimmt: im Gegentheil wächst die Wirk-

samkeit des ausgeschiedenen Stoffes, in dem Maaſse in welchem seine Menge zunimmt; die Menge des wirkenden Stoffes wird also auf dieser Seite immer gröſser. Die Wirkung dauert fort, bis diese beiden entgegengesetzten Kräfte zu dem Zustand eines Gleichgewichts gelangt sind.

11. Eine andere Folge ist: daſs wenn sich ein Stoff in der Gestalt eines Niederschlags ausscheidet, er einen Theil desjenigen Stoffs an sich behalten wird, mit dem er vorher verbunden war. Denn jeder Theil des Niederschlags muſste einem gewissen Theil des Füllungsmittels weichen, und in dem Augenblick der Zersetzung muſste sich die Unterlage der Verbindung im Verhältniſs der wirkenden Massen theilen.

Dritter Abschnitt.

Beobachtungen, welche dem Grundsatz von der Wirksamkeit im Verhältniſs der chemischen Masse zur Bestätigung dienen.

1. Ich werde hier mehrere Fälle von verschiedener Art, bei welchen die Wirkung einer Wahlverwandschaft statt findet, durchgehen, um zu zeigen, wie genau unser Grundsatz von der Wirksamkeit im Verhältniſs der chemischen Masse alle Erscheinungen erkläre.

Wenn man kohlensaures Kali mit Kalkerde behandelt, so ist man nicht im Stande dem Kali alle Kohlensäure zu entziehen, selbst dann nicht, wenn man die Arbeit mit neuen Portionen von Kalkerde öfters wiederholt. Dampft man die Lauge ab, so wird man sie immer noch mit Säuern auf-

brausend finden. Denn so lange das Kali mit der Kalkerde zugleich wirkt, widersetzt es sich der Wirkung derselben, und je mehr Kohlensäure die Kalkerde hinweggenommen hat, desto kräftiger wirkt die Kraft des Kali, um seine Verbindung mit der noch übrigen Kohlensäure zu erhalten (II. 10.).

Wenn sich die Wirksamkeit der Kalkerde mit dem Widerstande des Kali ins Gleichgewicht gesetzt hat, so kann man nach vorgängiger Durchseihung und Abdampfung, durch eine schwache Verwandschaft denjenigen Antheil des Kali absondern, welcher in Vergleichung mit dem Zustande des neutralen kohlensauren Kali überschüssig ist, d. i. alles dasjenige Kali, welches durch keine hinlängliche Menge von Kohlensäure geschützt wird. Der Weingeist ist zu diesem Zweck tauglich, und bewirkt eine Scheidung. Denn das kohlensaure Kali bleibt in der noch übrigen kleinen Quantität Wasser aufgelöſst, indeſs das freie Kali in Verbindung mit dem Weingeist oben aufschwimmt. Man kann das so abgeschiedene kohlensaure Kali von neuem mit Kalkerde behandeln, und man bringt es durch diese

zweite Arbeit auf eine so geringe Quantität zurück, die als nichts angesehen werden darf.

Wir haben oben (II. 6.) gesehen, daſs auch die entgegengesetzte Erscheinung hervorgebracht werden könne. Denn behandelt man umgekehrt kohlensaure Kalkerde mit Kali, erneuert zu wiederholtenmalen diesen Zusatz, und sondert zugleich die freigewordene Kalkerde ab, so gelangt man endlich dahin, daſs die Kalkerde nur eine ganz unbedeutende Menge von Kohlensäure an sich behält. Der ganze Unterschied der Resultate beruht in der verschiedenen Menge beider Stoffe, die man anwenden muſs, um die entgegengesetzte Wirkung hervorzubringen.

2. Ich habe im vorigen §. gesagt, daſs der Weingeist dasjenige Kali, welches in Vergleichung mit dem Zustand des kohlensauren Kali überschüssig ist, auflöse; in der That aber hört die Wirkung des Weingeistes schon früher auf. Denn das kohlensaure Kali ist nicht schlechthin mit dem überschüssigen Kali welches die Krystallisation von jenem hindert, vermengt, sondern

sie bilden zusammen eine Verbindung, die man eine *alkalisirte Verbindung* (alcalinule) nennen könnte, so wie man einen Ueberschuſs der Säure durch den Zusatz *gesäuert* (acidule) ausdrücken kann. Das Kali theilt sich zwischen dem kohlensauren Kali und dem Weingeist im Verhältniſs der Kräfte mit welchen beide wirken.

Wenn man also ein alkalisirtes kohlensaures Kali mit Weingeist behandelt, so kann man ihm nur einen Theil des überschüssigen Kali entziehen. Der Rückstand erlangt in der That die Eigenschaft zu krystallisiren, aber sehr bald zieht er auch die Feuchtigkeit aus der Luft an, und zerflieſst, wie viel man auch Weingeist angewendet habe, um ihm das überschüssige Kali zu entziehen; so daſs man, wenn man eine vollständige kohlensaure Verbindung erhalten will, die Sättigung mit Kohlensäure vollenden muſs.

Auch die übrigen Neutralsalze haben eben so die Eigenschaft einen Antheil von Kali, der in Ansehung des Neutralisationspunktes überschüssig ist, an sich zu halten. Daher kommt es, daſs in den meisten Versuchen des zweiten Abschnitts, wo das Al-

kali durch Weingeist abgeschieden wurde, das hernach angewendete Wasser doch noch einiges Laugensalz enthielt. Diese Eigenschaft der Salze verdient bei Analysen Aufmerksamkeit. Denn wenn man glaubt ein Laugensalz durch Weingeist abgesondert zu haben, so kann man auf doppelte Art irren, in der Menge des Laugensalzes, und in der Menge des Stoffs, wovon es abgesondert worden.

Ich habe bei diesen §. in Ansehung der mit einem Bestandtheil übersetzten Verbindungen zweierlei zu bemerken.

Das erste, betrifft die Terminologie. Berth. hat für die mit einem Alkali übersetzten Verbindungen das neue Wort *alcalinule* gemacht (z. B. carbonate de potasse alcalinule), nach der Analogie von *acidule* (z. B. sulfate de potasse acidule). Ich hoffe daſs meine Uebersetzung von beiden natürlich, verständlich, und unzweideutig sey, welches meines Erachtens die wesentlichsten Erfordernisse einer neuen Terminologie sind. Nach dieser Terminologie würde der Borax alkalisirtes boraxsaures Natron, und der Weinstein, gesäuertes weinsteinsaures Kali heiſsen müssen. Käme man in den Fall den specifischen Namen des überschüssigen Bestandtheils anzeigen zu müssen, so müſste man sagen: kalisirt, natronirt, ammonisirt, calcarisirt, barytisirt, etc. schwefelgesäuert, salpetergesäuert etc. Benennungen, denen der Gebrauch erst Geschmeidigkeit geben müſste. Man erhielte übrigens dadurch zugleich eine Terminologie für dreifache Salze und das Urinsalz würde z. B. ammonisirtes phosphorsau-

res Natron heiſsen, u. dergl. m. Si quid nosti rectius istis, candidus imperti, si non, his utere mecum.

Die zweite Anmerkung betrifft die Sache selbst. Berth. macht hier, und in der Folge an mehreren Stellen beiläufig eine Bemerkung, von der sich voraussehen läſst, daſs sie in der Folge einen wichtigen Lehrsatz in der Verwandschaftslehre ausmachen wird, und worauf ich daher glaube die Leser aufmerksam machen zu müssen. Berth. bemerkt nämlich, daſs wenn eine kleine Quantität von kohlensaurem Kali, mit einer groſsen Menge des letztern übersetzt ist, man nicht sagen dürfe, daſs das überschüssige Kali nur beigemengt sey, sondern daſs sich die vorhandene Kohlensäure, mit der gesammten Menge des vorhandenen Kali in einer wirklichen Verbindung befinde. Der Beweis liegt in der ganz unzweideutigen Thatsache, daſs das Ganze eine völlig homogene Flüssigkeit bildet, und in dem kleinsten Tröpfchen eben das Verhältniſs von Kohlensäure vorhanden ist, als in der ganzen Flüssigkeit. In dieser Verbindung ist die Kohlensäure sehr fest gebunden, weil sie durch ein groſses Uebermaſs von Kali fest gehalten wird; das Kali im Gegentheil wird nur schwach gebunden, weil es nur durch wenig Kohlensäure angezogen wird. Und hierin liegt der Grund, warum es durch jede noch so schwache Verwandschaft bis auf einem gewissen Punkt abgeschieden werden kann. Was hier über diese Verbindung gesagt worden, kann auf jede andere Flüssigkeit angewendet werden, in welcher sich zwei verwandte Bestandtheile im aufgelösten Zustand befinden. Schwefelsäure und Kali mischen und verbinden sich, so lange nur genug Wasser zugegen ist, in allen möglichen Verhältnissen, zu einer vollkommen homogenen Flüssigkeit; und wenn man sagt, daſs in einer solchen Flüssigkeit eine gewisse Menge des einen Bestandtheils *frei*, oder *nicht gebunden* sey, so sagt dieser Ausdruck, wie Berth. selbst weiter unten (V. 5.)

ausdrücklich bemerkt, nichts weiter, als daſs dieser Bestandtheil nur schwach gebunden sey, und daher bis auf einen gewissen Punkt durch jedes schwache Reagens abgesondert werden könne.

Aus diesen Betrachtungen folgt aber daſs es unrichtig sey, was bisher allgemein als ein erwiesener Lehrsatz angesehen wurde, daſs sich zwei verwandte Stoffe nur in gewissen bestimmten quantitativen Verhältnissen verbinden. Die Thatsache, daſs alle krystallisirte Salze, und fast alle feste Doppelverbindungen, ein bestimmtes quantitatives Verhältniſs der Bestandtheile haben, ist ganz unstreitig richtig; aber unrichtig ist es nur, daſs diese Erscheinung eine Wirkung der *Verwandschaftskraft* sey; vielmehr wird sich in der Folge zeigen, daſs es eine Wirkung von Cohaesionskräften ist, die sich mit dem Mischungsverhältniſs der Bestandtheile ändern.

Man sehe dieſs nicht für eine unnütze Subtilität an. Es wird unmöglich seyn, zu einer vollständigen Theorie aller chemischen Erscheinungen zu gelangen, ehe wir nicht anfangen werden, die bei diesen Erscheinungen wirksamen Kräfte und ihre Wirkungen scharf zu unterscheiden.

3. Man nimmt an, daſs die schwefelsäure eine stärkere Verwandschaft gegen Kalkerde habe, als die Phosphorsäure. Man hat daher geglaubt, daſs es möglich sey, durch die erstere, die phosphorsaure Kalkerde gänzlich zu zersetzen, und dadurch eine Phosphorsäure zu erhalten, welche nach dieser Operation bloſs eine gewisse in der Phosphorsäure auflösliche Menge von schwefelsaurer

Kalkerde enthielte. Indessen hat ein vortrefflicher Chemiker, Vauquelin, gezeigt, daſs die Phosphorsäure selbst bei dieser Arbeit einen Theil Kalkerde an sich behalte, und daſs man das Product dieser Arbeit eigentlich eine gesäuerte phosphorsaure Kalkerde nennen müsse *).

Die Schwefelsäure kann der Phosphorsäure nur einen Theil derjenigen Kalkerde entziehen, die mit ihr in der phosphorsauren Kalkerde verbunden ist. Die Gröſse dieses Theils ist aber nicht beständig, so daſs man sich irren würde, wenn man nur zwei Stufen der Sättigung annehmen wollte, eine für die phosphorsaure Kalkerde, die ande-

*) Journal de l'école polytechnique. Fourcroy und Vauquelin haben seitdem eine interessante Abhandlung über diesen Gegenstand geliefert. (Mem. de l'Inst. t. I.). Anm. d. Orig.

Die deutschen Chemiker beurtheilten die aus der Knochenerde abgeschiedene Phosphorsäure schon im Jahr 1781. sehr richtig. Man vergleiche: *Klaproths* Abhandlung von den Phosphoren, in den allerneusten Mannigfaltigkeiten etc. 1stes Jahr, 1stes Quartal p. 36 ff. Desgleichen: *Wiegleb's* Untersuchung der aus den Knochen gezogenen Phosphorsäure, in Crells neusten Entdeckungen aus der Chemie, 2ter Theil. p. 5. ff. F.

andere für die gesäuerte phosphorsaure Kalkerde. Sie steht vielmehr im Verhältniſs mit der angewendeten Schwefelsäure. Die Menge der Schwefelsäure aber hat ihre Grenzen, weil eine Absonderung der sich bildenden schwefelsauren Kalkerde möglich bleiben muſs. Denn wendet man zu viel Säure an, so wird die schwefelsaure Kalkerde durchaus auflöslich; oder vielmehr sie bildet sich gar nicht *), und man wird die Kalkerde nicht absondern können, weil die Krystallisation der schwefelsauren Kalkerde unmöglich geworden ist.

4. Die Thonerde ist ohne Zweifel eine der schwächsten Grundlagen, folglich ein Stoff der nur sehr wenig Kraft anwenden kann, um sich in seinen Verbindungen zu erhalten. Demohngeachtet, wenn man schwe-

*) Diese Stelle erhält durch XII. 2. Erläuterung, wo Berth. behauptet, daſs wenn mehrere salzige Stoffe im Zustand der Auflösung gemischt sind, eigentlich von gar keiner partiellen Zusammensetzung oder Zersetzung der Bestandtheile die Rede seyn könne, da alles zusammen eine einzige homogene Flüssigkeit ausmache. Ich getraue mich nicht diesen Satz uneingeschränkt zu vertheidigen, und werde meine Zweifel a. a. O. vortragen. Hier kam es nur darauf an, den Sinn des Verf. deutlich zu machen. F.

felsaure Thonerde auf die gewöhnliche Art durch Ammonium zersetzt, so behält der Niederschlag, wenn man ihn gleich nach der Fällung mit Ammonium digerirt, dennoch eine ziemliche Menge Schwefelsäure an sich, welche in folgendem Versuche bemerklich wird.

Wenn man diesen Niederschlag in Salzsäure auflöst, so bemächtigt sich diese der überschüssigen Thonerde, und bildet damit ein nicht krystallisirbares Salz, so daſs man bloſs eine durchsichtige Flüssigkeit erhält. Gieſst man zu dieser, aufgelöſsten salzsauren Baryt, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Läſst man aber jene Flüssigkeit, ohne allen Zusatz verdampfen, und hält sie in einer niedrigen Temperatur, so bilden sich, wenn sie genugsam in die Enge gebracht ist, deutliche Krystallen von schwefelsaurer Thonerde.

Die Thonerde behält also, indem sie sich niederschlägt, nicht allein einen Antheil von Schwefelsäure zurück, welcher ihrer chemischen Masse, verglichen mit der Masse des entgegengesetzten Stoffes, proportional ist, sondern sie behält auch den Antheil von

Alkali an sich, der bekanntlich zur Krystallisation der schwefelsauren Thonerde nothwendig ist. Fället man sie aber nicht aus einer Auflösung von gemeinem Alaun, sondern aus einer solchen, die kein Alkali enthält, so zieht sie selbst aus dem Fällungsmittel etwas Alkali an: denn nach dieser Operation ist sie im Stande Krystallen von schwefelsaurer Thonerde zu liefern, wenn man durch eine Säure die überschüssige Thonerde absondert.

Es folgt hieraus, erstlich, daſs man sich bei chemischen Analysen irrt, wenn man das Gewicht des durch Ammonium bewirkten Niederschlags für das wirkliche Gewicht der Thonerde nimmt, die in einer Auflösung enthalten war. Man muſs durch genaue Versuche die Menge der Säure und des Laugensalzes bestimmen, die mit der Thonerde verbunden bleiben, und diese von dem Gewichte des Niederschlags abziehen.

Zweitens, in Versuchen, wo man von einem Niederschlag aus Alaun Gebrauch macht, und ihn als reine Thonerde ansieht, kann man sich in den Resultaten durch die Wirkungen der noch rückständigen Schwe-

felsäure und des Laugensalzes täuschen. Und es hat z. B. das Ansehn, als ob die leichte Auflöslichkeit in den feuerbeständigen Laugensalzen, die sich bei der aus Säuern gefällten Thonerde findet, von dem Antheil der Säure, den sie enthält, herrühre.

5. Ich erinnere mich, daſs ich mir einst eine reine Talkerde durch Fällung aus schwefelsaurer Talkerde, vermittelst des Kali, bereiten wollte, und ich setzte zu dem Ende den Niederschlag mit Kali-Wasser in Digestion, und süſste ihn dann aus. Die so bereitete Talkerde setzte ich einem starken Feuer aus, und erstaunte, als ich nachher einen sehr merklichen hepatischen Geschmack bei ihr wahrnahm. Ich wiederholte den Versuch mit Sorgfalt, erhielt aber eben den Erfolg. Der Grund lag darin, daſs die Talkerde etwas Schwefelsäure behalten hatte, die durch die starke Hitze zersetzt wurde, so daſs nun eine schwefelhaltige Talkerde entstand. Und weil der Schwefel nur in geringer Menge vorhanden war, so hielt ihn die Talkerde fest, ob er gleich nur wenig Verwandschaft gegen diese Erde hat.

Es ergiebt sich also auch hieraus, daſs man sich bei chemischen Analysen irren könne, wenn man für das wirkliche Gewicht der in einem zusammengesetzten Stoffe enthaltenen Talkerde, das Gewicht des Niederschlags nimmt, den man vermittelst einer Wahlverwandschaft daraus abscheidet.

6. Die atmosphärische Luft löset die Kohlensäure auf, und da diese durch die Verbindung mit der Luft ihren elastischen Zustand wieder erlangt, so entsteht durch diese Auflösung eine Vergröſserung des Volums. Wenn man daher kohlensaures Wasser in einem verschlossenen Gefäſse mit etwas atmosphärischer Luft in Berührung läſst, so merkt man, daſs die Luft beim Eröfnen mit Kraft heraus dringt. Läſst man daher kohlensaures Wasser an der Luft stehen, so nimmt dieselbe nach und nach so lange Kohlensäure hinweg, bis ihre Wirkung mit der Wirkung des Wassers ins Gleichgewicht kommt.

Umgekehrt nimmt Wasser, welches von Kohlensäure leer ist, einen Theil davon aus der Luft an, wenn sie in höherem Grade damit gesättigt ist, und diese Wirkung dauert

fort bis ein Gleichgewicht der Kräfte eintritt. Kalkwasser bewirkt eben das noch kräftiger. Aber dennoch ist es nicht vermögend, der Luft alle Kohlensäure zu entziehen. Doch bringt es dieselbe auf eine so geringe Menge, dafs man sie in der That unbedenklich für nichts achten kann; einige seltene Fälle ausgenommen, z. B. bei der Zusammensetzung des Wassers. Denn wenn das Sauerstoffgas, welches man anwendet, einige Kohlensäure enthält, sie sey ihm nun durch den Stoff woraus man es entwickelt hat mitgetheilt, oder erst während der Entbindung entstanden, so ist man nicht im Stande dieselbe gänzlich abzuscheiden, und die kleine darin enthaltene Quantität wird nach der Verbrennung, wodurch sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoff verbindet, selbst dann merklich, wenn das Wasserstoffgas gar keine Kohle enthielt, aus dem während dem Verbrennen hätte Kohlensäure entstehen können.

7. Das was hier in Ansehung der Kohlensäure bemerkt worden, zeigt sich oft noch auffallender bei solchen Stoffen, welche einen geringeren Grad von Elasticität besitzen,

aber die Eigenschaft haben, sich mit der Luft zu verbinden. Daher der Geruch, den viele Stoffe verbreiten. Setzt man Aether in Berührung mit atmosphärischer Luft, so theilt er sich zwischen dem Wasser, womit er allezeit verbunden ist, und der Luft, nach Maaſsgabe der von beiden vorhandenen Menge, und der Theil welchen die Luft auflöſst, nimmt gasförmigen Zustand an. Setzt man nun ferner die Verbindung von Luft und Aether einer hinlänglich groſsen Menge Wasser aus, so nimmt dasselbe einen Theil des Aethers auf, und die Vermehrung von dem Umfang der Luft verschwindet, oder wird unmerklich.

8. Obgleich die Salzsäure weit mehr Verwandschaft gegen das Wasser hat, als die Kohlensäure und der Aether zu haben scheinen, so bemerkt man doch eine beträchtliche Umfangsvermehrung, wenn man concentrirte Salzsäure mit Luft, die durch Quecksilber gesperrt ist, in Berührung bringt und diese Vermehrung verschwindet wieder, wenn man diese Luft mit reinem Wasser in Berührung bringt.

Riechende Flüssigkeiten verlieren allmälig ihren Geruch, wenn man sie der Luft aussetzt. Aber jemehr das Wasser von dem riechenden Stoffe verliert, mit desto stärkerer Kraft wirkt es auf den noch übrigen, bis sich endlich, zwischen der Wirkung des Wassers und der Luft ein Gleichgewicht bildet. Dann hört die Flüssigkeit auf zu riechen, ob sie gleich noch eine gewisse Menge des riechenden Stoffes enthält.

9. Die Beobachtungen welche wir in diesem Abschnitt vorgetragen haben, und die sich leicht vervielfältigen ließsen, dienen zur Bestätigung der Sätze die wir aus den Versuchen des vorigen Abschnitts abgeleitet haben. Diese, wie jene, zeigen, daſs sich bei Wirkungen der Wahlverwandschaft, die Unterlage der Verbindung zwischen den beiden Stoffen, die auf dieselbe wirken, im Verhältniſs der Kräfte mit denen sie zugleich wirken können, theile.

Ein Umstand, welcher besondere Aufmerksamkeit verdient, und welcher besonders beweiſst, daſs die chemischen Wirkungen eben sowohl von der Quantität, als von der Verwandschaft der Stoffe abhängen, ist

dieser, dafs man um entgegengesetzte Resultate zu erhalten, nur die Quantität der Stoffe ändern darf.

Ich habe oben (II. 4.) gesagt, dafs die Salpetersäure der kleesauren Kalkerde einen Theil der Kalkerde entzogen habe. Nachdem die beiden Verbindungen gesondert, und der gesäuerten salpetersauren Kalkerde Kleesäure zugesetzt war, deren Wirksamkeit noch durch keine damit verbundene Kalkerde geschwächt war, so erfolgte ein Niederschlag, indem sich die Kalkerde von neuem zwischen den beiden Säuern theilte.

Hier wurde also zuerst kleesaure Kalkerde durch Salpetersäure, und dann wieder umgekehtt, salpetersaure Kalkerde durch Kleesäure zersetzt.

Im §. 5. des zweiten Abschnitts theilte sich die Phosphorsäure zwischen der Kalkerde, und dem Kali. Das überschüssige Kali wurde von dem phosphorsauren Kali abgesondert. Nun bewirkte die freie Kalkerde eine neue Theilung der Phosporsäure; so dafs die Verbindung, welche zum Theil durch die Wirkung des einen Stoffs zerstört war, durch Hinzukunft des entgegengesetzten Stoffs zum Theil wieder hergestellt wurde.

Im angeführten Versuche, wurde ein Theil phosphorsaure Kalkerde, mit zwei Theilen Kali kochend bis zur Trockne behandelt. Nach Berth. Theorie bestand dieser Rückstand aus phosphorsaurer Kalkerde und phosphorsauren Kali, beides mit Ueberschuſs der Grundlage. Der Weingeist womit dieser Rückstand behandelt wurde, nahm das überschüssige Kali (doch nicht vollständig III. 2.) hinweg. Der nunmehrige trockne Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen. Dieſs löſste das vorhandene phosphorsaure Kali, mit dem noch übrigen kleinen Ueberschuſs des Kali auf. Diese wäſsrige Auflösung wurde in die Enge gebracht, und so schied sich neutrales phosphorsaures Kali ab. Die übrige Flüssigkeit enthielt noch phosphorsaures Kali, nebst dem überschüssigen Kali. Das letzte wurde mit Salpetersäure gesättigt, und nun brachte Kalkwasser einen Niederschlag hervor. Also zersetzte hier freie Kalkerde das phosphorsaure Kali, so wie im Anfang des Versuchs freies Kali die phosphorsaure Kalkerde zersetzt hatte.

Die Beobachtungen der §§. 6, 7, 8, im gegenwärtigen Abschnitt, zeigen auf ähnliche Art entgegengesetzte Wirkungen, welche durch veränderte Quantität der Stoffe hervorgebracht werden.

Die Beobachtungen §. 5. und 6. bestätigen die oben II. 11. vorgetragene Folgerung, über die Natur der Niederschläge, die durch Wahlverwandschaften hervorgebracht werden, daſs man sie nämlich als Verbindungen ansehen müsse, die durch Theilung einer Unterlage zwischen zwei entgegengesetzt wirkenden Stoffen entstanden sind.

Vierter Abschnitt.

Von den Modificationen der chemischen Wirkungen durch die Unauflöslichkeit der Stoffe.

1. Es ist nöthig nunmehr diejenigen Eigenschaften der Körper nach der Reihe in Erwägung zu ziehen, welche im Stande sind einen Erfolg, der nach dem in den vorigen Abschnitten festgestellten Grundsatz statt haben sollte, abzuändern.

Wenn Stoffe die auf einander wirken, ihre ganze Kraft äufsern sollen, so ist nöthig, dafs alle Theile das ihrige zur Wirkung beitragen. Sie müssen sich daher im Zustande der Flüssigkeit befinden. Denn wenn auch alsdann nicht alle Theile gleichzeitig wirken könnten, so können doch die Theile welche am meisten, und die welche noch am wenigsten gewirkt haben, bald zu

dem Zustand einer gleichförmigen Sättigung gelangen, besonders, wenn man Schütteln, und Wärme zu Hülfe nimmt; und wofern sich kein Niederschlag bildet, so gelangt die ganze Mischung bald zu einem ganz gleichförmigen Zustand. Bisweilen entstehen aber auch Niederschläge, oder die Stoffe die man in Wirksamkeit setzt sind nicht flüssig, oder sie besitzen nur einen geringen Grad von Auflöslichkeit. Es ist daher nöthig zu untersuchen, was die Unauflöslichkeit, in den verschiedenen Fällen wo sie vorkommen kann, für Einfluſs auf die chemischen Wirkungen haben werde; wobei wir aber die Ursache durch welche sie entsteht, und wovon wir erst im folgendem Abschnitt reden werden, vor jetzt nicht in Erwägung ziehen wollen.

Die Ursache der Unauflöslichkeit ist die Cohaesionskraft, die den kleinsten Theilchen jedes homogenen Stoffs, im höhern oder geringern Grade eigen ist. Diese Kraft bewirkt, wie der folgende Abschnitt zeigt, wichtige Modificationen in den chemischen Wirkungen. Aber ein unauflöslicher Stoff, bringt als solcher, auch ohne Rücksicht auf jene Kraft schon bloſs dadurch Modificationen der chemischen Wirkungen hervor, daſs er keine so vollständige Berührung als flüssige Stoffe verstattet. Hiervon ist im gegenwärtigen Abschnitt die Rede.

2. Wenn derjenige Stoff durch welchen man auf eine Verbindung wirken will, un-

auflöslich ist, so ist klar, daſs nur ein geringer Theil desselben wirksam seyn kann. Denn nur die berührten Oberflächen sind es, die wirken können, und sie können bloſs auf diejenigen Theile der widerstehenden Flüssigkeit wirken, die sich in ihrem Wirkungsraum befinden. Und während die festen Theile diese schwache Kraft äuſsern, wächst der Widerstand der Flüssigkeit in eben dem Maaſse, in welchem die Zersetzung vorschreitet (II. 10.).

3. Hat derjenige Stoff, welcher auf eine Verbindung wirken soll einige Auflösbarkeit, so hängt seine Wirksamkeit, theils von den aufgelösten Theilen, theils von den noch festen ab. Hieraus folgt aber, daſs er nicht im Verhältniſs der ganzen angewendeten Menge wirkt. Die Kalkerde z. B. wirkt theils durch die aufgelösten, theils durch die nicht aufgelösten Theile, aber wahrscheinlich rührt der gröſste Theil der Wirkung nur von den erstern her. Verdoppelt man die Menge der Kalkerde, die man in einem Versuch anwendet, ohne die Menge der Flüssigkeit zu vermehren, so wird die Menge der aufgelösten Kalkerde wenig zunehmen, oder

vielmehr, sie wird sich vermindern, indem ein Theil des Wassers von der zugesetzten Kalkerde angezogen wird, so daſs die Wirkung durch jene Vermehrung der Kalkerde sehr wenig zunehmen kann.

4. Wird eine unauflösliche Verbindung durch eine Flüssigkeit angegriffen, so verschwinden die Unbequemlichkeiten der Unauflöslichkeit bald, wofern der unauflösliche Stoff von der Art ist, daſs er durch den Verlust eines seiner Bestandtheile auflöslich wird. Dieser Fall ereignet sich, wenn phosphorsaure Kalkerde der Wirkung einer Säure ausgesetzt wird. Jeder Theil der in den Wirkungsraum der Säure kommt, geht in den Zustand der gesäuerten phosphorsauren Kalkerde über, und wird flüssig. Die Wirkung geht rasch vor sich, und die entgegengesetzten Stoffe befinden sich bald beide in dem Zustand der Flüssigkeit.

5. Wenn derjenige Stoff dem man ausscheidet unauflöslich wird, so nimmt der Niederschlag einen Theil des Stoffs mit dem er vorher verbunden war mit sich, und zwar im Verhältniſs der Kräfte, die in dem Augenblick da der Niederschlag entstand wir-

ken konnten (II. 11. III. 9.). Er entzieht sich beinahe gänzlich der chemischen Wirkung, und man hat daher bis zu Ende der Operation nicht mehr Fällungsmittel anzuwenden, als gerade zur Hervorbringung des Niederschlags nöthig ist. Dieser Fall ereignet sich, wenn man schwefelsaure Thonerde durch Ammonium oder Kalkerde zersetzt.

Nicht so verhält es sich, wenn der ausgeschiedene Stoff den flüssigen Aggregatzustand annimmt. Dann wächst der Widerstand in eben dem Maafse, in welchem die Zersetzung vorschreitet. Daraus folgt, dafs wenn der Stoff, den man einer Verbindung entgegensetzt, wenig auflöslich ist, und daher nur in geringer Menge wirken kann, während der ausgeschiedene Stoff flüssig bleibt, die Zersetzung schnell zum Stillstand gelangen müsse, wie auch immer die Verwandschaften seyn mögen, weil sich die Theilung nicht blofs nach den Verwandschaften, sondern auch nach der wirkenden Menge richtet. Als ich daher oben (II. 2.) schwefelsaures Kali mit Kalkerde behandelte, mufste die Wirkung zum Stillstand gelangen, sobald die sämmtliche vorhandene Schwefel-

säure zwischen dem Kali, und der Kalkerde im Verhältniſs ihrer Verwandschaften, und der Menge von beiden die auf die Säure wirken konnte, d. h. im Verhältniſs ihrer Massen getheilt war.

Ueberhaupt, um über den respectiven Zustand solcher Verbindungen urtheilen zu können, welche flüssig bleiben, wenn zwei Stoffe mit entgegengesetzten Kräften wirken, muſs man diejenige Menge von jeder in Erwägung ziehen, welche sich in dem Zustand befindet, wirken zu können. Von ihr hängt die Theilung desjenigen Stoffes ab, auf welchen die Kräfte wirken.

6. Der Unterschied von der eigenthümlichen Schwere des unauflöslichen Stoffs, und der Flüssigkeit hat Einfluſs auf ihre beiderseitige Wirkung, auch selbst dann, wenn man Schütteln und Wärme zu Hülfe nimmt: denn er bewirkt ein stetes Bestreben des unauflöslichen Stoffs sich von der Flüssigkeit zu trennen, und ihn der Kraft die auf ihn gerichtet ist zu entziehen. Dieſs ist ein Umstand der zwischen schwefelsaurem Baryt und schwefelsaurer Thonerde einen Unterschied macht.

Ich

Ich habe oben die gefällte Thonerde bloſs für den Augenblick des Entstehens in Betrachtung gezogen (III. 4.). Wendet man aber das Ammonium in überflüssiger Menge an, so bleibt alles, was denjenigen Sättigungsgrad erreicht hat, auf welchen die Thonerde bei dem ersten Angriff gebracht wird, in Wirksamkeit, so lange Berührung statt findet. Und da die gefällte Thonerde lange in der Flüssigkeit schwebend bleibt, und dieser Zustand durch Schütteln verlängert werden kann, so behält auch das freie Ammonium lange seine Wirksamkeit auf die abgesonderten Theilchen, um allmählig zwischen den entgegengesetzten Kräften ein Gleichgewicht hervorzubringen. Schwefelsaurer Baryt hingegen entzieht sich der ferneren Einwirkung, sobald er entstanden ist.

7. Aus dem, was im 5ten §. gesagt worden, folgt, daſs wenn ein flüssiger Stoff auf einen andern der fest ist, wirkt, oder wenn sich bei der Operation ein Niederschlag bildet, die Wirksamkeit der Flüssigkeit, oder die chemische Masse durch welche sie wirken kann, nicht durch die Gewichtsmenge derselben, sondern durch den Grad ihrer

Concentration bestimmt werde. Die Gränze der möglichen Zersetzung findet sich dann, wenn die Flüssigkeit bei der stärksten Concentration deswegen nicht vermögend ist weiter zu wirken, weil der Widerstand der entgegenwirkenden Kraft groſs genug geworden ist, um ihr nichts weiter von der Unterlage der Verbindung abzutreten.

8. Wenn die Unauflöslichkeit hindert, daſs die Verhältnisse, welche durch die entgegengesetzten (Verwandschafts-) Kräfte entstehen sollten, nicht entstehen können, so verzögert sie selbst die Entstehung derer, die entstehen können. Sie kann daher leicht bei dem Anfang einer Operation, durch die Erscheinungen, die sie hervorbringt, täuschen. Wenn man z. B. concentrirte Schwefelsäure zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kali, oder irgend einem Salze das viel Wasser zur Auflösung erfordert, gieſst, so verbindet sich die Säure sogleich mit dem Wasser, und das Salz fällt, seiner Flüssigkeit beraubt, nieder. Setzt man aber die Arbeit fort, und vermehrt die Berührungen, so löſst sich das Salz auf, und verbindet sich mit der Flüssigkeit.

Wenn zu einer Auflösung eines schwer auflöslichen Salzes concentrirte Schwefelsäure gegossen wird, so heifst das so viel; als: zu einer Verbindung von Wasser und Salz, die durch eine schwache Verwandschaft zusammen gehalten werden, wird ein Stoff zugesetzt, der gegen das Wasser eine sehr starke Verwandschaft hat. Es ist hier also der Fall der sogenannten Wahlverwandschaft vorhanden, und das Wasser, als Unterlage der Verbindung, theilt sich zwischen der Schwefelsäure und dem Salz, wobei aber die erste fast alles Wasser an sich zieht, und dadurch das Salz auf den schwachen Wassergehalt reducirt, bei welchem es ein fester Stoff wird. Daher der Niederschlag, der also eine Folge von der Schwerauflöslichkeit des Salzes ist. Aber nun mischt sich das Wasser mit der Schwefelsäure zu einer homogenen Flüssigkeit, welche nun anfängt auf die Salztheilchen zu wirken, und sie nach und nach gänzlich aufzulösen. Die Entstehung der vollständigen Mischung aller vorhandenen Stoffe, wird also durch die Schwerauflöslichkeit des Salzes, beim ersten Akt verhindert, und beim zweiten verzögert.

Fünfter Abschnitt.

Von der Cohaesion und Krystallisation.

1. Die Cohaesion der kleinsten Theile eines Körpers, ist eine Folge von der gegenseitigen Verwandschaft dieser Theilchen. Sie ist eine Kraft, welche durch die Einwirkung eines andern Stoffs, der sich mit jenen Theilchen verbinden, oder eine Zersetzung bewirken soll, überwältigt werden muſs. Man weiſs, daſs Thon dessen Theilchen durch Austrocknung eine starke Cohaesion erhalten haben, durch Säuern, die ihn unter andern Umständen auflösen können, nicht mehr angegriffen wird.

Hieraus folgt, daſs wenn eine Flüssigkeit auf einen festen und unauflöslichen einfachen oder zusammengesetzten Stoff wirkt, ihre Wirksamkeit nicht bloſs durch die Unauflöslichkeit, so wie wir sie im vorigen Ab-

schnitt betrachtet haben, beschränkt wird, sondern auch durch die Cohaesionskraft, welche die Theilchen des einfachen, oder zusammengesetzten Stoffs zusammenhält. Diese Kraft aber ist sehr veränderlich. Der Erfolg hängt also nicht bloſs von derjenigen Kraft ab, mit welcher die Flüssigkeit und der feste Stoff auf einander wirken, sondern auch von dem Verhältniſs dieser, und der Cohaesionskraft.

2. Nichts anders als die gegenseitige Anziehung der Theilchen einer Salzmasse ist es auch, was die Krystallisation bewirkt, und es zeigen sich dabei, in Ansehung der chemischen Wirkung, Erscheinungen, welche eine aufmerksame Beachtung verdienen.

Wenn man krystallisirtes Salz in Wasser schüttet, so löſst sich unter bestimmter Temperatur eine geringere Menge auf, als eben die Quantität Wasser aufgelöst erhalten kann, wenn man in einer höhern Temperatur eine gesättigte Auflösung macht, und diese dann bis zu jener Temperatur erkalten läſst. Ist bei dem letztern Verfahren die Auflösung wohl gesättigt, und man wirft Krystallen des nämlichen Salzes hinein, so

schlägt sich ein Theil dessen, das in der Auflösung enthalten war, nieder, und vermehrt die vorhandenen Krystallen. Im ersten Fall (bei der kalt bereiteten Auflösung), kann das bis zu einem gewissen Punkt gesättigte Wasser, den Widerstand der Cohaesionskraft nicht weiter überwältigen. Im andern Fall, entzieht die Verwandschaft der hineingeworfenen Krystallen dem Wasser denjenigen Theil der Salzmasse, der jetzt nur durch eine höhere Temperatur hätte aufgelöſst bleiben können. Wir werden aber in den folgenden Betrachtungen, diese Wirkung bei Seite setzen *).

3. Eben die Kraft, welche die Krystallisation in einer Salzauflösung bewirkt, bestimmt zugleich eine Gränze für den Grad der Sättigung, zu welchem das Wasser gelangen kann. Denn wenn die Auflösung so weit gekommen ist, daſs das Wasser nichts mehr auflöſst, so erfolgt der Stillstand nicht deswegen, weil nun die Verwandschaft des Salzes zum Wasser erschöpft wäre, son-

*) Die vollständige Erklärung dieser Erscheinung hängt von dem Einfluſs der Wärme ab, wovon der Verf. erst im 7ten Abs. redet. F.

dern deswegen, weil das Wasser nicht mehr im Stande ist, den Widerstand der Krystallisationskraft zu überwältigen.

Wenn das Wasser von einem Salze so viel aufgenommen hat, als es nur auflösen kann, so ist es doch im Stande noch viel von einem andern Salze aufzulösen. Man hat sogar wahrgenommen, dafs es bisweilen von dem zweiten Salze eine gröfsere Menge aufnehmen kann, als wenn es das erste nicht in der Auflösung enthielte, oder dafs es nach der zweiten Auflösung fähig wird, wieder auf das erste Salz zu wirken. Diefs hängt von der gegenseitigen Verwandschaft der aufgelöfsten Stoffe ab, welche zum Theil die Wirkungen der Cohaesionskraft vernichtet.

4. Ein Salz welches die Eigenschaft hat, zu krystallisiren, kann bei einem bestimmten Verhältnifs der Bestandtheile Krystallen bilden, selbst mitten in einer Flüssigkeit, welche einen Ueberschufs des einen oder des andern Bestandtheils enthält. Die Kraft nämlich, mit welcher ein salzartiger Stoff, in einem bestimmten Verhältnifs der Bestandtheile, zu krystallisiren strebt, ist im Stande ihn demjenigen Antheil von Säure, oder Al-

kali, der in Ansehung des Krystallisationspunktes überschüssig ist, zu entziehen, und es bilden sich neutrale Krystallen, mitten in einer Flüssigkeit, die einen Ueberschuſs an Säure, oder Alkali enthält. Es darf indessen dieser Ueberschuſs nicht zu groſs seyn: denn seine im Verhältniſs der Menge wachsende Kraft kann das Uebergewicht über die Krystallisationskraft erlangen: die Krystallisation kann dann nicht vor sich gehen, weil ein Gleichgewicht zwischen diesen Kräften entsteht, bis man die gegenwirkende Säure oder Alkali vermindert. Die Krystallisationskraft leidet übrigens bei den verschiedenen Salzen, mancherlei Abänderungen.

5. Ein Stoff den man als ausgeschieden aus einer Verbindung betrachtet, fährt fort durch seine chemische Masse zu wirken, wenn er nicht dem Wirkungsraume der chemischen Kräfte durch eine Fällung entzogen wird. Er fährt fort sich in einem Zustande der Verbindung zu befinden, und die Ausdrücke, *ausgeschieden*, *entbunden*, *frei*, sind nicht im strengen Sinn zu nehmen; sie zeigen bloſs einen Theil an, der in Rücksicht eines bestimmten Punktes der Sättigung

überschüssig ist, und der durch eine schwache Verwandschaft abgesondert werden kann.

6. Alles, was über die Krystallisation gesagt worden, mufs auch auf den Procefs der Fällung angewendet werden. In der That erscheinen auch die meisten Niederschläge durch die Loupe als kleine Krystallen. Es ist blofs eine wirksamere Ursache, als bei den gewöhnlichen Krystallisationen, welche diese schnellen Krystallisationen hervorbringt, und daher müssen auch die sie begleitenden Wirkungen gröfser seyn. Alle Fällungen müssen erfolgen, ehe die Verwandschaftskraft des Stoffes, welcher der Unauflöslichkeit eines andern entgegen wirkt, erschöpft ist, und der Zeitpunkt, wo die Fällung erfolgt, und die Verhältnisse welche bei dem Niederschlag statt finden, sind durch das Verhältnifs der Cohaesionskraft, zu den entgegenwirkenden Kräften bestimmt.

Es findet indessen zwischen salinischen Krystallisationen, und zwischen Niederschlägen, doch dieser Unterschied statt, dafs die Salze, welche krystallisiren, sowohl durch einen Ueberschufs der Säure, als der Grund-

lage auflöslich werden, daher sie nur bei einem bestimmten Verhältnifs der Bestandtheile in den festen Aggregatzustand übergehen: statt dafs der gröfste Theil der Niederschläge, ein gröfseres oder geringeres Verhältnifs von Säure an sich behalten kann: nur wird die Cohaesionskraft um so gröfser, je kleiner das Verhältnifs der Säure ist.

7. Die Cohaesionskraft, welche man bisher blofs als ein Hindernifs der Auflösung betrachtet hat *), bestimmt also die Quantität der Stoffe, die in einer Flüssigkeit auf einander wirken können, und modificirt dadurch die Bedingnisse der chemischen Wirksamkeit. Eben diese Kraft ist es, welche die Abscheidungen sowohl durch Krystallisation als durch Fällung bewirkt, und welche die Verhältnisse der Verbindungen bestimmt, die sich durch die Abscheidung aus der Flüssigkeit bilden, indem die Eigenschaft der Unauflöslichkeit von diesen Verhältnissen abhängt.

*) Guyton hat besonders den Einflufs der Cohaesionskraft, so fern es der Wirkung der Auflösungsmittel entgegengesetzt ist, bemerklich gemacht. Annales de Chimie. T. XXIV. p. 134. Anmerk. d. Orig.

Diese Kraft ist also der chemischen Wirksamkeit eines Stoffs in doppelter Rücksicht entgegen, indem sie sich theils seiner auflösenden Kraft wiedersetzt, theils immer wieder eine Absonderung zu bewirken strebt.

Wenn man schwefelsaure Kalkerde in Wasser auflöſst, so muſs dasselbe zuerst die Cohaesionskraft jenes Stoffs überwinden, und weil hierdurch die Wirkung des Wassers bis zu einem gewissen Punkte geschwächt wird, so bewirkt eben die Kraft auch wieder die Absonderung der schwefelsauren Kalkerde.

Bertholleť's Meinung kann nicht seyn, daſs die Absonderung bei ganz ungeänderten Umständen erfolge. Denn hat das Wasser so viel schwefelsaure Kalkerde anfgelöſst, als es auflösen kann, so ist ein Gleichgewicht zwischen der Cohaesionskraft der schwefelsauren Kalkerde, und der Verwandschaft des Wassers gegen dieselbe entstanden, und so lange weder in diesen Kräften, noch in der Menge der wirkenden Stoffe eine Veränderung vorgeht, kann auch das Gleichgewicht nicht gestört werden. Wenn aber durch unmerkliche Verdunstung die Menge des Wassers ein wenig vermindert, oder durch Abkühlung die Cohaesionskraft der schwefelsauren Kalkerde ein wenig vergröſsert wird, so gewinnt die Cohaesionskraft wieder ein Uebergewicht, und es muſs ein Niederschlag erfolgen, so lange, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist.

Eben so, wenn schwefelsaurer Baryt durch Salpetersäure angegriffen wird, so muſs die Säure zuerst die Cohaesionskraft überwältigen, welche ihr der schwefelsaure Baryt entgegensetzt, und eben diese Kraft strebt sogleich wider einen aus Baryt und der ausgeschiedenen Schwefelsäure bestehenden Niederschlag hervor zu bringen.

Ich muſs gestehen, daſs ich mich von der strengen Richtigkeit dieser Darstellung nicht überzeugen kann. Zwei entgegengesetzte Wirkungen, können nicht unter ganz gleichen Umständen erfolgen. Aber es lassen sich hier ähnliche Betrachtungen, als bei den vorigen Beispiel anstellen.

Dieser Gegenstand wird sich mehr aufklären, wenn wir von den Auflösungsmitteln handeln werden: aber man sieht schon jetzt, daſs, wenn in einem Stoffe, dadurch daſs er sich mit einem andern in bestimmten Verhältniſs verbindet, ein Bestreben in den Zustand der Festigkeit überzugehen entsteht, durch eben dieses Bestreben nothwendig eine Abscheidung jener Verbindung aus der Flüssigkeit worin sie sich befindet, bewirkt werden müsse, also unabhängig von dem Spiel der Wahlverwandschaften, und daſs von der gedachten Verbindung nichts weiter flüssig bleiben kann, als derjenige Theil dessen Co-

haesionskraft von der Wirkung der Flüssigkeit überwältigt werden kann. Es hängt demnach die Menge eines sich bildenden Niederschlags von diesen beiden Kräften ab.

Die Resultate dieses Abschnitts, und besonders der Inhalt des letzten §. verdienen alle Aufmerksamkeit. Sie stehen in vollkommnen Widerspruch, mit unsrer bisherigen Theorie, nach welcher Niederschläge, Krystallisationen, und die quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile in beiden, als Wirkungen der Verwandschaftskräfte angesehen werden; da Berthollet hier sehr bündig zeigt, daſs sie bloſs Wirkungen von Cohaesionskräften, und von dem Verhältniſs dieser zu der Verwandschaftskraft der Auflösungsmittel sind.

Sechster Abschnitt.

Von der Elasticität der Stoffe, die sich in chemischer Wirksamkeit befinden.

1. Wenn ein Stoff in dem Augenblick seiner Abscheidung aus einer Verbindung, in den elastischen Zustand übergeht, so trägt der ganze in Gasgestalt entwichne Theil, nichts weiter zum Widerstand bei, und dieser Theil wirkt daher nicht mehr durch seine chemische Masse. Der entgegengesetzte Stoff kann dann eine vollständige Zersetzung bewirken, und man wird keine gröſsere Menge desselben anzuwenden brauchen, als gerade unmittelbar zu der Verbindung, in welche er gesetzt werden soll, nöthig ist, oder man wird wenigstens nur ein geringes Uebermaaſs anzuwenden haben.

Dieser Fall ereignet sich mit der Kohlensäure, wenn sie mit irgend einer Grundlage

verbunden ist, und ihr eine andere Säure entgegengesetzt wird. Diese Säure, welche durch ihre chemische Masse wirkt, ist vermögend, selbst bei einer schwächern Verwandschaft gegen die Grundlage, die Kohlensäure allmählig aus ihrer Verbindung gänzlich abzuscheiden, wofern man nur ein klein wenig mehr von dieser Säure anwendet, als unmittelbar zur Verbindung mit der Grundlage nöthig ist.

2. Die Unauflöslichkeit einer kohlensauren Verbindung bringt nicht die im 4ten Abschnitt untersuchten Wirkungen hervor. Sie ist kein Hindernifs derjenigen Verbindung die sich bilden soll, besonders, wenn diese Verbindung selbst flüssig bleibt. Es häuft sich kein gröfserer Widerstand an, als der anfängliche, indem der Stoff welcher ihn hervorbringen könnte, entweicht. Die Wirkung ist blofs langsamer, als zwischen zwei Flüssigkeiten, weil sie successiv ist.

3. Wenn man scharf getrocknetes salzsaures Natron, mit concentrirter Schwefelsäure, die also wenig Wasser enthält und mit Kraft auf das Kochsalz wirkt, übergiefst, so nimmt die Salzsäure, deren Verwand-

schaftskraft geschwächt wird, sogleich gasförmigen Zustand an, und wirkt nicht mehr durch ihre chemische Masse. Nimmt man hingegen zu eben dem Versuche, entweder eine Auflösung von salzsaurem Natron, oder eine stark verdünnte Schwefelsäure, oder eine andere Säure die eine hinlängliche Menge von Wasser enthält, so kann die Salzsäure in Verbindung, und mit dem Wasser vereinigt bleiben. Dann wirkt sie durch ihre Masse. Und selbst, wenn man concentrirte Schwefelsäure anwendet, so ist doch die Wirkung der Elasticität beschränkt: denn in dem Maaſse, wie die Schwefelsäure in Verbindung tritt, wird die noch unverbundene wasserreicher, und dadurch fähiger Salzsäure zurück zu halten.

4. Was hier über die beiden Säuern gesagt worden, findet auch seine Anwendung auf das Ammonium, wenn man einer trocknen Verbindung desselben eine andere Grundlage entgegensetzt. Es entweicht ein Theil desselben, welcher durch den Geruch, und durch den bei Annäherung einer Säure entstehenden Nebel, bemerklich wird. Aber dieser Erfolg ist gleichfalls beschränkt durch

den

den etwa vorhandenen Wassergehalt der in Wirksamkeit befindlichen Stoffe.

5. Man muſs daher auch, wenn sich ein Stoff im gasförmigen Zustand befindet, seine Elasticität als eine Kraft ansehen, welche den Verwandschaften flüssiger Stoffe entgegen wirkt. Bringt man nämlich z. B. Wasser in einen mit Kohlensäure erfüllten Raum, so wird sich dieſs Wasser nicht mit Kohlensäure sättigen; es nimmt nur eine gewisse Menge auf, und seine Wirkung steht still, so bald die auflösende Kraft, die ihm noch übrig ist, sich mit der ihr entgegenwirkenden Elasticität im Gleichgewicht befindet. Vermindert man daher die Wirkung der Elasticität *) durch Druck, so erlangt das Wasser einen höhern Grad von Sättigung.

*) Die Elasticität als Kraft, wird bekanntlich durch den Druck vermehrt: aber ihre Wirkungen sind Verdünnung und Bestreben der Theilchen sich von einander, und von den berührenden Wassertheilchen zu entfernen. Beide Wirkungen werden durch den Druck vermindert, und die Kohlensäure wird gezwungen, mit gröſserer chemischen Masse auf das Wasser zu wirken: daher eine höhere Sättigung. F.

Die Elasticität ist es folglich, so fern sie der auflösenden Kraft des Wassers entgegenwirkt, welche den Grad der Concentration bestimmt, zu welchem sich die im Wasser auflösbaren Gasarten, als Salzsäure, und Ammonium bringen lassen.

6. Wenn einem Stoff das Bestreben eigen ist, sich mit einem andern Stoff, der in einer Gasart aufgelöſst ist, zu verbinden, z. B. wenn Schwefelsäure sich mit dem Wasser was in einem bestimmten (gesperrten) Raum von atmosphärischer Luft aufgelöst ist, zu verbinden strebt, so wird sich das Wasser im Verhältniſs der Verwandschaften, und der chemischen Massen die zur Wirksamkeit gelangen können, theilen, so daſs beide, die Gasart, und die Flüssigkeit, zu einem gleichförmigen Zustand gelangen werden, indem in beiden nach und nach ein Gleichgewicht der Sättigung entstehen wird. Wird hingegen die Säure der freien Luft ausgesetzt, so dauert die Wirkung so lange fort, bis die Luft die sich an ihrer Oberfläche, und in ihrem Wirkungsraume befindet, ihr einem Widerstand entgegensetzt, der ihrer eigenen Wirkung gleich ist. Da sich aber die Be-

schaffenheit der atmosphärischen Luft ändert, so befindet sich die Säure in einem Zustand, wo sie bald Wasser abtritt, bald wieder anzieht. Daher die hygrometrischen Erscheinungen.

7. Setzt man der Luft eine Mischung aus, worin sich eine Grundlage, oder eine feuerbeständige Säure, in chemischer Gegenwirkung mit einem Stoffe befindet, der zwar von flüchtiger Natur ist, aber doch durch das Wasser zurück gehalten werden kann, so tritt allezeit eine Kraft ins Spiel, welche die Entweichung des flüchtigen Stoffes begünstigt. Dieſs ist die Verwandschaft der Luft, mit welcher alle flüchtigen Stoffe sich zu verbinden geneigt sind. Die Luft bringt unter diesen Umständen eine Wirkung hervor, welche der oben Abs. 3. §. 6. 7. 8. beschriebenen ähnlich ist, und dieſs so lange, bis ein Gleichgewicht mit der Wirkung der Luft entsteht.

8. Aus dem bisher gesagten ergiebt sich, daſs die Elasticität eine Wirkung hervorbringt, welche der Wirkung der Cohaesionskraft analog ist, indem sie der einem jeden Stoff eigenen Verwandschaft, auf eine entgegengesetzte Art entgegenwirkt.

9. Die im 2ten Abs. §. 10. vorgetragene Folgerung, kann nicht in ihrer ganzen Stärke auf solche Zersetzungen angewendet werden, bei welchen ein Stoff in Gasgestalt entweicht, während die übrigen flüssig bleiben, oder fest werden. Denn derjenige Stoff, der nicht fähig ist elastisch zu werden, oder diese Fähigkeit, durch die Verbindung in welche er tritt, verliert, trennt sich gänzlich von dem, der elastisch wird. Im 13ten Abschnitt werden wir sehen, daſs es gewisse Umstände giebt, wo die Cohaesionskraft eben die Wirkung, in Rücksicht flüssiger Stoffe hervorbringt *).

*) Der Verf. hat hier ohne Zweifel die Fällungen der Metalle im metallischen Zustande im Sinn, wovon er im 13ten Abs. gleich von ersten §. an redet. So wie die Elasticität eines Stoffs eine gänzliche Trennung desselben von den übrigen Stoffen bewirkt, so kann die Cohaesionskraft der Metalle, unter Umständen die a. a. O. näher erörtert werden, eine gänzliche Trennung der Metalle aus einer Auflösung bewirken.

Siebenter Abschnitt.

Von der Wirkung des Wärmestoffs.

1. Alle Körper enthalten eine gewisse Menge von Wärmestoff, welche theils von ihrer innern Beschaffenheit, theils von der Temperatur worin sie sich befinden, abhängt. Bei jeder Veränderung in der Zusammensetzung erfolgt allezeit eine Veränderung in der Menge des Wärmestoffs, weil die neu entstehenden Verbindungen ein anderes Verhältniſs desselben erfordern. Da aber jeder Körper die ihm zukommende Menge aufnimmt, indem er entweder seinen Ueberfluſs den benachbarten Körpern abtritt, oder ihre Temperatur vermindert, so kann man den Einfluſs der von dieser Seite auf die chemischen Wirkungen erwachsen könnte, bei Seite setzen, wenigstens in so fern nicht

etwa beträchtliche Veränderungen in der Temperatur entstehen.

Die kleinen Veränderungen der Temperatur, die bei jeder chemischen Mischung, vielleicht ohne Ausnahme, entstehen, modificiren ohne Zweifel die chemischen Wirkungen einigermaſsen. Aber der Einfluſs kann nur gering seyn, besonders da sich der entstandene Mangel oder Ueberfluſs sogleich wieder mit den benachbarten Körpern ins Gleichgewicht zu setzen sucht. Man kann also diese Wirkung der Wärme aus der Acht lassen.

Ich bemerke übrigens hier noch vorläufig in Ansehung des Inhalts dieses Abschnitts, daſs er mit der gangbaren Lehre von der Verwandschaft, eben so sehr als alles bisherige, im Widerspruch steht. Es ist ein allgemein angenommener, und höchst scheinbarer Satz, daſs die Verwandschaftskräfte durch die Temperatur verändert werden. Nun behauptet zwar Berthollet nirgends ausdrücklich, daſs die Verwandschaften unter allen Temperaturen ungeändert bleiben: aber aus allen Erklärungen, welche er über die hieher gehörigen Erscheinungen giebt, geht hervor, daſs man eine Veränderung der Verwandschaftskräfte anzunehmen nicht nöthig habe, sondern daſs sich alle Erscheinungen aus dem unzweideutigen und allgemein anerkannten Einfluſs, den die Wärme auf die Cohaesionskräfte, und Elasticitäten der Stoffe hat, erklären lassen.

2. Wenn aber der Wärmestoff eine starke Erhöhung der Temperatur bewirkt, indem er entweder bei der Entstehung einer Verbindung entbunden, oder durch Kunst in den Stoffen die man in Wirksamkeit setzt

angehäuft wird, so muſs man zwei Fälle unterscheiden: indem die wirksamen Stoffe in Ansehung der Flüchtigkeit, welche sie durch die erhöhte Temperatur erlangen können, entweder nur wenig, oder beträchtlich verschieden sind.

3. Haben die Stoffe einen gleichen Grad von Feuerbeständigkeit, und sind sie besonders nicht sämmtlich flüssig, oder hat einer von ihnen nur eine geringe Auflösbarkeit, so begünstigt die Wärme ihre gegenseitige Einwirkung, indem sie die Cohaesionskraft vermindert, welche selbst zwischen den Theilen einer Flüssigkeit statt findet.

4. Wenn aber von zwei auf einander wirkenden Stoffen, der eine durch die Wärme viel stärker ausgedehnt wird, so muſs man die Elasticität die er erlangt, als eine Kraft ansehen, welche der Verwandschaft, die ihn an einen andern Stoff zu binden strebt, entgegenwirkt. Diese Kraft kann so stark seyn, daſs sie allein hinreicht eine bestehende Verbindung zu zerstören. So wird, wenn man kohlensaure Kalkerde einer heftigen Hitze aussetzt, die Kohlensäure, bloſs durch die Elasticität welche sie erlangt, ausgetrieben. Doch ist zu bemerken,

daſs man selbst dann noch wahrnimmt, wie der gegenwirkende Stoff durch seine chemische Masse wirkt, und daſs der Widerstand in dem Maaſse zunimmt, in welchem die Menge der Kohlensäure abnimmt. Denn die Zersetzung beginnt schon bei einer viel niedrigern Temperatur, als diejenige ist, die zur vollendeten Zersetzung erfordert wird. Setzt man eine mit Wasser getränkte Thonmasse der Wärme aus, so verdampfen die ersten Quantitäten sehr leicht, die letztern aber erfordern einen sehr hohen Grad der Wärme.

5. Es ist eine Folge von dieser Wirkung des Wärmestoffs, daſs alle feuerbeständige Säuern, diejenigen welche flüchtig sind, bei hinlänglich erhöhter Temperatur, aus ihren Verbindungen ausscheiden; und da sie unter einander in Ansehung dieser Eigenschaft sehr verschieden sind, so sind gewisse Säuern in Ansehung einiger andern als feuerbeständig, in Vergleichung mit andern als flüchtig anzusehen. So werden Salpetersäure und Salzsäure, durch die Schwefelsäure bei einem hinlänglichen Wärmegrad gänzlich aus ihren Verbindungen geschieden; dagegen aber

wird sie selbst durch die Phosphorsäure abgeschieden, unabhängig von der Verwandschaft, welche es bloſs nöthig macht, einen solchen Grad der Wärme anzuwenden, der durch seine Wirkung die Verwandschaftskraft zu überwältigen vermögend sey.

6. Wenn daher ein Stoff einen andern durch Hülfe der Wärme aus seiner Verbindung abscheidet, so darf man nicht schlieſsen, daſs derselbe bei der gewöhnlichen Temperatur eine stärkere Verwandschaft habe; sondern man hat den Stoff der bei erhöhter Temperatur ausgeschieden worden, in eben die Lage versetzt, in welcher sich ein Stoff bei der gewöhnlichen Temperatur befinden würde, der hier eben die Elasticität hätte.

Gesetzt man hätte Salpetersäure durch Schwefelsäure, bei einer erhöhten Temperatur z. B. an 200° R. ausgetrieben, so heiſst das: man hat die in Wirkung begriffenen Stoffe in eben die Lage versetzt, in der sie sich bei der gewöhnlichen Temperatur befinden würden, wenn die Salpetersaure bei dieser Temperatur eben dem Grad von Elasticität hätte, den sie bei 200° R. hat. Kann die Verwandschaft durch welche sie gebunden wird, diese Elasticität nicht überwältigen, so würde die Abscheidung auch bei der gewöhnlichen Temperatur erfolgen.

7. Die Anwendung der Wärme kann daher in manchen Fällen dem vorgesetzten Zweck nachtheilig ſeyn, wenn man mit Stoffen zu thun hat, die in Anſehung der Flüchtigkeit verschieden sind, und sie kann zu falschen Schlüssen über die Stärke der in Wirksamkeit gesetzten Verwandschaften verleiten. Wenn man ein Gemeng von Salpetersäure und schwefelsaurem Baryt kochen läſst, welches erforderlich ist, um zwischen den Theilen die nöthige Berührung, welche durch das groſse eigenthümliche Gewicht des schwefelsauren Baryts erschwert wird, hervorzubringen, so wird die Kraft der Salpetersäure in Vergleichung mit der Kraft der Schwefelsäure durch die Wärme sehr geschwächt. Bringt man aber die Wärme auf die gewöhnliche Temperatur, so kann die Salpetersäure auch hier keine ihrer Kraft gemäſse Wirkung hervorbringen, weil der schwefelsaure Baryt durch sein starkes eigenthümliches Gewicht faſt gänzlich ihrer Einwirkung entzogen wird. Setzt man hingegen Kali mit schwefelsaurem Baryt in Gegenwirkung, wie oben in dem Versuch Abs. II. 1., so wird die Wirkung des Kali durch die Wärme begünstigt, weil Kali und

Baryt in Ansehung der Elasticität, welche sie durch die Wärme erhalten können, nicht sehr verschieden sind.

8. Wenn die Erhöhung der Temperatur der Wirkung flüchtiger auf fixe Stoffe nachtheilig ist, so wird die Wirkung durch Erniedrigung der Temperatur begünstigt. So löset das Wasser mehr Kohlensäure bei einer niedrigern Temperatur, als bei einem höhern Wärmegrade auf; die gesäuerte kohlensaure Bittererde ist in kaltem Wasser auflöslicher als im warmen *); die flüchtigen Säuern, als Salpetersäure und Salzsäure, lassen sich im Wasser desto mehr concentriren, je kälter es ist. Diese Betrachtung verdient viel Aufmerksamkeit, wenn die Wirkung flüchtiger und fixer Stoffe verglichen werden soll, und man erhält verschiedene Resultate, wenn man die Wirkungen der Salzsäure mit denen der Salpetersäure, oder

*) Die Kohlensäure hängt bekanntlich nur sehr lose mit der Bittererde zusammen, und kann daher durch geringe Wärme ausgetrieben werden. Die gesäuerte kohlensaure Bittererde verliert daher im Wasser desto mehr Kohlensäure, je wärmer es ist, und wird eben dadurch unauflöslicher. F.

die Wirkungen des Ammoniums mit denen des Kali nur innerhalb eines Raums von zwanzig Thermometergraden vergleicht.

9. Ueberhaupt vermindert die Wärme die Wirksamkeit, welche den Stoffen ihrer besondern Natur nach eigen ist, indem sie die Entfernung ihrer Theilchen vergröſsert; aber eben dadurch vermindert sie auch die Cohaesionskraft, und vervielfältigt die Punkte der Wirksamkeit zwischen den festen und flüssigen Theilen. Sie begünstigt die gegenseitige Wirksamkeit in solchen Fällen, wo der Vortheil der aus der Verminderung der Cohaesionskraft entsteht, gröſser ist, als der Nachtheil den die Ausdehnung verursacht. Wirkt sie aber auf solche Stoffe, welche durch sie sehr verschiedene Grade der Ausdehnung erhalten, so muſs man sie als eine fremde, und der Elasticität, von der wir im vorigen Abschnitt gehandelt haben, ähnliche Kraft betrachten.

10. Man kann nicht zweifeln, daſs selbst bei einer elastischen Flüssigkeit eine Cohaesionskraft statt finde, wenn man erwägt, daſs aufgelöste Theile sich in einer solchen Flüssigkeit ganz gleichförmig verbreiten; dieſs

setzt aber eine gegenseitige chemische Anziehung voraus, und diese begründet die Vorstellung von einer Cohaesionskraft. Man begreift hieraus, wie die Wärme die gegenseitige Verbindung gewisser elastischer Stoffe begünstigen könne, ob sie gleich ihre Elasticität vermehrt.

Es wäre zu wünschen, daſs es dem scharfsinnigen Verf. gefallen hätte, den Schluſs den er in dem letzten Worten dieses §. macht, etwas mehr zu entwickeln. Wenn von zwei Stoffen die sich verbinden sollen, vor Einwirkung der Wärme, einer elastisch, der andere aber nicht elastisch war, dann ist begreiflich, daſs die Wärme, wenn sie den zweiten auch elastisch macht, ihre Verbindung begünstige, weil sie im elastischen Zustand einer vollständigen Berührung und Mischung fähig sind. Dieser Fall findet bei der freiwilligen Oxydation des Quecksilbers statt. Sind aber beide Stoffe auch vor der Wirkung der Wärme elastisch, so scheint es mir schwer zu erklären, auf welche Art die Wärme ihre Verbindung begünstigen könne; doch finden sich Beispiele, wo es wirklich so ist: denn Sauerstoffgas, und Wasserstoffgas mischen sich zwar schon bei niedriger Temperatur, aber ihre Verbindung zu Wasser erfolgt nur bei einer ziemlich hohen Temperatur.

11. Wenn der Wärmestoff nicht durch die verschiedene Ausdehnbarkeit der Stoffe Scheidungen bewirkt, so bringt er allezeit eine der Cohaesionskraft entgegengesetzte Wirkung hervor. Eben darin liegt der Grund, warum die Wärme bei Verglasungen,

Stoffe welche wegen ihrer Festigkeit ganz unthätig seyn würden, in gegenseitige Wirksamkeit versetzt; eben deswegen werden auch manche für sich ganz unschmelzbare Stoffe, gemischt schmelzbar.

Die Wirkung der Wärme ist der Wirkung der Cohaesionskraft entgegengesetzt, d. h. sie wirkt ihr gerade entgegen, und vermindert sie, indem sie die Körper ausdehnt, und den Zusammenhang ihrer Theile lockerer macht.

Achter Abschnitt.

Von der Efflorescenz.

1. Einige Salze, und besonders kohlensaures Natron besitzen die Eigenschaft, sich über die Masse der sie beigemischt sind zu erheben, wofern nur diese Masse hinlänglich feucht ist. Das kohlensaure Natron tritt dann bald einen Theil seines Wassers der Luft ab, und verliert dadurch seine krystallinische Gestalt. Was ich aber hier Efflorescenz nenne, ist bloſs die Eigenschaft sich über die übrige Masse zu erheben, und sich dadurch der chemischen Einwirkung zu entziehen.

Damit sich das Natron durch Efflorescenz erheben könne, ist zwar nöthig, daſs es sich mit Kohlensäure, die es aus der Luft anziehen kann, verbinde; aber die Kohlensäure die

hier nur in geringer Menge, und im elastischen Zustande zugegen ist, kann auf keine merkliche Art zur Abscheidung des Natron aus einer Verbindung mitwirken. Ihre Wirkung besteht also bloſs darin, daſs sie den ausgeschiedenen Theil hinwegschaft, und dadurch verhindert, daſs er nicht mehr auf die Mischung wirken kann. Wir haben also nichts weiter als die bloſse Efflorescenz in Betrachtung zu ziehen, zu deren Hervorbringung die Kohlensäure in Verbindung mit andern Ursachen wirkt, auf deren Erörterung ich mich nicht einlassen werde, da sie nicht vollständig bekannt sind.

Da der ausgeschiedene Theil der durch seine Verwandschaft und Masse hätte wirken können, auf diese Art hinweggeführt wird, so muſs man auf die Efflorescenz dasjenige anwenden, was oben über die Fällung, und besonders über die Elasticität (VI.) gesagt worden.

2. Scheele scheint der erste zu seyn, welcher die Zersetzbarkeit des salzsauren Natron durch Kalkerde beobachtet hat, wozu hernach Guyton ein im groſsen anwendbares

Ver-

Verfahren angegeben hat *). Bei dieser Zersetzung geschieht folgendes. Die Kalkerde, wie sich schon aus dem Versuch II. 2. ergiebt, übt gegen die Salze welche ein feuerbeständiges Alkali zur Grundlage haben, eine chemische Kraft aus. Sie zersetzt einen kleinen Theil des salzsauren Natron, mit welchem sie in Berührung ist. Das so ausgeschiedene Natron verbindet sich mit Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft, und das so entstandene kohlensaure Natron entzieht sich durch Efflorescenz, und hört also auf der Kalkerde entgegen zu wirken. Die Zersetzung des salzsauren Natron hat demnach ihren Fortgang, wird aber doch durch die Menge der salzsauren Kalkerde, die sich zugleich bildet, begränzt. Denn da sich die Salzsäure zwischen den beiden Grundlagen,

*) Guytons Verfahren besteht darin, daſs gelöschter Kalk und eine gesättigte Auflösung von Kochsalz zu einem Teig gemengt, und dieser an einem niedrigen und feuchten Ort, wo die Luft sich nicht leicht erneuert, gelegt wird. Dann findet man bald die Masse mit einer Efflorescenz von kohlensaurem Natron bedeckt. Der erschöpfte Rückstand kann von neuem calcinirt, und auf ähnliche Art behandelt werden. Man vergl. Description de divers procédés pour extraire la Soude du sel marin. à Paris. An. 3. d. l. R. fr. F.

im Verhältniſs ihrer Wirksamkeit theilen muſs, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Kräfte derselben einander das Gleichgewicht halten. Man muſs daher im Stande seyn, auch die salzsaure Kalkerde aus dem Wirkungsraum hinwegzuschaffen, wenn eine gänzliche Zersetzung des salzsauren Natron bewirkt werden soll.

3. Eine ähnliche auch von Scheele wahrgenommene Zersetzung bewirkt das Eisen, in dem salzsauren schwefelsauren und salpetersauren Natron. Aber sie findet nicht statt bei solchen Salzen, welche Kali zur Grundlage haben. Und ob sich gleich dieser groſse Chemiker viel Mühe giebt, diese Thatsachen mit der angenommenen Lehre von den Verwandschaften zu vereinigen, so bemerkt er doch richtig, daſs man sie der Efflorescenz, welche beim kohlensauren Natron, aber nicht beim kohlensauren Kali statt hat, zuschreiben müsse.

Neunter Abschnitt.

Von der Wirkung der Auflösungsmittel.

1. Der Zweck, wozu man gewöhnlich die Auflösungsmittel anwendet, ist, den Widerstand, der aus der Cohaesion der Theile die in Wirksamkeit gesetzt werden sollen, oder aus der Elasticität derselben entspringt, zu überwältigen, und die gegenseitigen Berührungen zu vermehren.

Die Auflösungsmittel wirken auf die Stoffe welche sie auflösen durch ihre Verwandschaft und durch ihre Menge, eben so wie alle andere Stoffe die sich verbinden, und man muſs auf sie alles anwenden, was überhaupt von chemischen Verbindungen gilt. Wir wollen zum Beispiel das Wasser, als das gewöhnlichste Auflösungsmittel, näher betrachten.

Die Wirksamkeit des Wassers wird beschränkt durch die Cohaesion oder Krystallisation des Stoffs worauf es wirkt, wie wir oben im Abs. V. gesehen haben; oder durch die Elasticität (Abs. VI.); bisweilen wird sie durch die Wärme begünstigt, (VII. 3.); bisweilen dadurch geschwächt (VII. 7. 8.); bisweilen wird sie selbst durch die eigene Cohaesionskraft des Wassers überwältigt, wenn es gefriert; das Wasser verliert dadurch seine auflösende Kraft, und läſst die Salze fahren, die es aufgelöſst hielt.

Je näher der Sättigungspunkt kommt, desto schwächer ist seine auflösende Kraft. Daher wirkt das Wasser auf einen aufzulösenden Stoff um desto kräftiger, je mehr Wasser zugegen ist. Da aber die Wirkung gegenseitig ist, so kann hierdurch der aufgelöſste Stoff einen groſsen Theil seiner Wirksamkeit oder seines Bestrebens sich mit andern Stoffen zu verbinden verlieren. Wenn folglich eine Flüssigkeit auf eine feste Verbindung wirkt, so hängt ihre Wirksamkeit von dem Zustande der Concentration nicht bloſs deswegen ab, weil dieser Zustand die Masse bestimmt durch welche die Flüssig-

keit wirken kann (IV. 7.), sondern auch deswegen, weil die Kraft des festen Stoffes um so schwächer wird, je mehr Wasser vorhanden ist.

Man mufs also die Wirkung eines Auflösungsmittels, als eine fremde Kraft betrachten, welche man in die Wirkung von zwei oder mehr Stoffen einmischt. Sie mufs die gegenseitige Wirksamkeit der Stoffe, durch Ueberwältigung des Widerstandes der Cohaesionskraft oder Elasticität und durch Vervielfältigung der Berührung, mehr befördern, als sie dieselbe durch ihre eigenthümliche Wirkung schwächt. Aber es können durch sie die Resultate starke Veränderungen leiden; wir müssen daher untersuchen, unter welchen Umständen dieses geschehe.

2. Geschieht eine Wirkung zwischen zwei Stoffen welche, einer wie der andere, flüssig sind, und entsteht dabei kein Niederschlag, so kann man die Wirkung des Wassers als Null ansehen, indem sie auf die einander entgegenwirkenden Stoffe gleichen Einflufs hat, und ihre gegenseitigen Kräfte ungefähr gleich stark schwächt.

Auch dann, wenn sich eine Krystallisation bildet, kann man die Wirkung des Wassers aus der Acht lassen. Denn wird die Krystallisation durch Abdampfung bewirkt, so vermindert sich die Menge des Wassers in gleichem Verhältniſs mit dem aufgelöſsten Salz; wird sie aber durch Abkühlung bewirkt, so sind alle Verhältnisse bloſs auf eine niedrigere Temperatur herabgesetzt.

Wenn sich aber ein Niederschlag bildet, der sich nur eine geringe Menge Wasser aneignet, so nimmt das Verhältniſs des Wassers gegen die Stoffe welche aufgelöſst bleiben zu, und vermindert ihre Cohaesionskraft; es vereinigt sich also mit der entgegengesetzten Kraft die fernere Bildung des Niederschlags zu verhindern. Daher rührt es zum Theil, daſs bei Fällungen, besonders wenn viel Wasser zugegen ist, die Arbeit nur dadurch vollendet werden kann, daſs man durch Kochen oder Abdampfen die Menge des Wassers vermindert.

Aus diesem Grunde wird, wenn ein flüssiger Stoff durch Einwirkung auf eine flüssige Verbindung eine unauflösliche Verbin-

dung erzeugen soll (Abs. IV.), die Wirkung durch den Einfluſs des Wassers beschränkt: denn das Verhältniſs des Wassers gegen das was aufgelöst bleibt, nimmt in gleichem Maaſse mit dem Niederschlag zu.

Wenn einer oder der andere dieser Sätze dunkel scheinen sollte, so erinnere man sich dessen, was der Verf. im ersten §. gesagt hat, daſs das Wasser auf die in dasselbe gebrachten Stoffe durch Verwandschaftskraft wirke. Jede Verwandschaftskraft aber ist gegenseitig, daher ist die Wirksamkeit jedes im Wasser aufgelösten Stoffs zwischen dem Wasser, und den übrigen Stoffen getheilt; sie können daher nur mit geschwächter Kraft auf einander wirken. Allein, wenn gleich auf diese Art die absolute Gröſse der Verwandschaftskräfte vermindert ist, so wird doch in den angegebenen Fällen ihr gegenseitiges Verhältniſs, und das davon abhängende Resultat der chemischen Wirkung nur wenig geändert.

Die vorhergehenden Betrachtungen sind übrigens nicht von groſser Wichtigkeit, und dienen bloſs die Erklärung der chemischen Erscheinungen vollständig zu machen.

3. Wenn die auflösende Kraft des Wassers der Bildung eines Niederschlags dadurch entgegenwirkt, daſs es einen der Stoffe, der ein Bestandtheil des Niederschlags werden

soll, anzieht, so kann es zu gleicher Zeit eine entgegengesetzte Wirkung hervorbringen, wofern der Fall so beschaffen ist, dafs die Verbindung auf welche es wirkt schwach ist, der eine Bestandtheil aber sehr stark und der andere gar nicht geneigt ist, sich aufzulösen. Das Wasser äufsert dann, nach Verhältnifs der angewendeten Menge, eine verschiedene Wirkung auf die Bestandtheile. Der auflösbare theilt sich zwischen dem unauflösbaren, und dem Wasser. Da indessen die Kraft des auflösbaren Stoffs durch das Wasser blofs vermindert wird, so nimmt er einen Theil des unauflöslichen Stoffs mit in das Wasser hinüber, so dafs sich zwei neue Verbindungen bilden; eine, mit einem Ueberschufs des auflöslichen, und die andere mit einem Ueberschufs des unauflöslichen Stoffs.

Wenn man z. B. mit schwefelsaurem Quecksilber nur eine geringe Menge Wasser vermischt, so löst es sich ohne Zersetzung auf. Verstärkt man aber die Kraft des Wassers durch Vermehrung seiner Menge, so geschieht eine Scheidung. Ein Theil der Schwefelsäure verbindet sich mit dem Wasser, und nimmt etwas Quecksilberoxyd mit

in die Auflösung; ein großer Theil dieses Oxyds aber schlägt sich nieder, und behält einen Theil der Schwefelsäure an sich. Verdünnt man die Auflösung durch eine noch gröſsere Menge Wasser, so wird seine Wirkung noch mehr verstärkt, so daſs sich von neuem Quecksilberoxyd niederschlägt, welches eine kleinere Menge von Schwefelsäure enthält. Gieſst man Wasser auf den ersten Niederschlag, so entzieht ihm dieses einige Säure, die wieder etwas Oxyd mitnimmt, so daſs sich also nach dem verschiedenen Verhältniſs des Wassers zweierlei Verbindungen bilden, welche nach Verschiedenheit dieses Verhältnisses selbst verschieden ausfallen.

Die Wirkung des Wassers wird durch die Wärme verstärkt: denn da das Quecksilberoxyd und die Schwefelsäure durch die Wärme auf sehr ungleiche Art ausgedehnt werden, so vermindert die Wärme die Wirkung des Wassers auf die Schwefelsäure viel weniger, als die Wirkung der Schwefelsäure auf das Oxyd.

4. Man bedient sich öfters der Auflösungsmittel, um eine Scheidung zu bewirken. Aber man kann leicht zu falschen Schlüssen

verleitet werden, wenn man das, was eine Folge der Scheidung, oder die Wirkung des Auflösungsmittels auf eine vorhandene Verbindung ist, übersieht.

Als ich oben in dem Versuch II. 1. das freie Kali durch Weingeist abschied, und den Ueberrest ferner mit Wasser behandelte, nahm ich zuerst das Kali hinweg, welches mit dem Baryt in Gegenwirkung stand. Hierdurch erhielt aber der freie Baryt wieder das Uebergewicht, und fing an das entstandene schwefelsaure Kali wieder zu zersetzen. Diese Wirkung war aber beschränkt, erstlich durch den Antheil Kali der mit der Schwefelsäure verbunden blieb (III. 2.), zweitens durch die geringe Auflöslichkeit des Baryts. Es folgt aber hieraus, dafs ich nur einen Theil des wirklich entstandenen schwefelsauren Kali erhalten konnte.

5. Bergman erzählt, er habe Arseniksäure mit einer Auflösung von phosphorsaurem Kali gemischt, und darauf Weingeist zugesetzt. Am folgenden Tage fand er, dafs der Weingeist alles phosphorsaure Kali gefällt, und dafs sich die Arseniksäure mit dem Weingeist verbunden hatte; und er schliefst

hieraus, daſs die Phosphorsäuse gegen Kali eine stärkere Verwandschaft als die Arseniksäure habe.

Nach allen Beweisen die in dieser Abhandlung dargelegt worden, muſs man überzeugt seyn, daſs die Arseniksäure auf das phosphorsaure Kali gewirkt, und dasselbe in gesäuertes phosphorsaures Kali verwandelt habe. Aber der Erfolg beweist, daſs noch eine andere Veränderung durch den Weingeist vorgegangen sey.

Der Weingeist muſs die Arseniksäure, die in ihm auflösbar ist, angezogen, und sich so der Wirkung des Kali widersetzt haben, und hierdurch muſs das Kali bestimmt worden seyn, sich wieder mit der Phosphorsäure zu verbinden. Der Versuch beweist bloſs, daſs die in Weingeist aufgelöste Arseniksäure, auf keine merkliche Art phosphorsaures Kali, das im Weingeist unauflöslich ist, zersetzen kann.

6. Ich habe salzsaures Natron mit einem gleichen Gewicht Kalkerde kochend behandelt. Die abgeklärte Flüssigkeit hatte einen sehr starken alkalischen Geruch, und gab starke Zeichen von Alkalität.

Ich fällte die Kalkerde welche sie enthielt durch Kleesäure, und der Niederschlag war weit beträchtlicher, als der, welchen ein gleiches Volumen von Kalkwasser gab. Der Ueberschuſs des ersten Niederschlags war also der salzsauren Kalkerde zuzuschreiben, die sich gebildet hatte. Die Menge dieser salzsauren Kalkerde aber wurde beschränkt, durch den Widerstand des Natron, und durch die, in Rücksicht der Masse womit sie wirken konnte, nur schwache Kraft der Kalkerde.

Wenn man die Flüssigkeit abdampft *), und den Rückstand mit Weingeist behandelt, so kann man das freie Natron, nicht so, wie bei der schwefelsauren Kalkerde (II. 2.) abscheiden, sondern es löst sich sowohl das Natron, als die salzsaure Kalkerde auf. Nun aber wirkt das freie Laugensalz auf die salzsaure Kalkerde, die nicht mehr durch die Kraft der unverbundenen, und jetzt durch den Weingeist abgesonderten Kalkerde unterstützt wird. Es zersetzt also

*) D. h. wie der Zusammenhang lehrt, wenn man das zu Anfang des §. genannte Gemisch bis zur Trockne in Kochen erhält. F.

einen grofsen Theil derselben, weil es, unabhängig von seiner Verwandschaft *), zu gleichem Grade der Sättigung eine viel gröfsere Menge Salzsäure, als die Kalkerde erfordert, wenn von beiden gleiche Theile angewendet werden. Es bleibt daher nur ein kleiner Theil der salzsauren Kalkerde übrig, von dessen Daseyn man sich durch Kleesäure, oder durch ein kohlensaures Alkali überzeugen kann. Was hier als nach der Auflösung durch Weingeist geschehend vorgestellt worden, geschieht eigentlich in dem Augenblick der Auflösung selbst.

In dem erörterten Beispiel findet sich, streng genommen, nur ein einziger directer Beweis von der Zersetzung des salzsauren Natrons; diefs ist der sehr charakteristische alkalische Geruch; die übrigen Kennzeichen könnten von der Kalkerde herrühren. Die Auflösung einer gröfsern Menge von Kalkerde könnte man dem salzsauren Natron, und nicht der blofsen Salzsäure zuschreiben;

*) Ich habe wörtlich übersetzt, glaube aber, dafs sich hier im Original ein falscher Ausdruck eingeschlichen habe. So viel ich begreife mufs es heifsen: *vermöge* seiner Verwandschaft.

aber die Betrachtung aller Umstände zeigt diese Ungewifsheit als eine nothwendige Folge dieser Umstände. Ich bin daher berechtigt den Versuch als einen Beweis meines aufgestellten Grundsatzes, und als ein Beispiel der Veränderungen, welche Auflösungsmittel in den chemischen Erscheinungen hervorbringen können, anzusehen.

7. Im ersten §. habe ich gezeigt, was in dem Auflösungsmittel in Beziehung auf den Widerstand den ihm Cohaesion und Elasticität entgegensetzen, vorgeht. Da aber die chemischen Wirkungen gegenseitig sind, so müssen die Bemerkungen die wir gemacht haben, auch auf den Stoff, der durch Cohaesion, oder Elasticität widersteht, angewendet werden, und wir werden in dieser Betrachtung ein Mittel finden, viele Erscheinungen, die sehr weit aus einander zu liegen scheinen, unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu bringen.

Bringt man Kalkerde in Wasser, so fängt die Kalkerde die Wirkung an, indem sie das Wasser an sich zieht, von welchem sie nicht auf den ersten Angriff aufgelöst werden kann, weil sie ihm eine zu starke Co-

haesionskraft entgegensetzt. Diese Cohaesionskraft wird aber in dem Maaſse schwächer, wie sich die Kalkerde mehr mit Wasser sättigt, und es tritt ein Zeitpunkt ein, wo das Wasser im Stande ist, den Ueberrest dieser Kraft zu überwinden. Aber seine auflösende Kraft nimmt selbst durch die Sättigung ab, und es tritt daher endlich ein Gleichgewicht der Kräfte ein, wo man sagen kann, die Kalkerde sey mit Wasser gesättigt, dessen Flüssigkeit durch die Cohaesionskraft aufgehoben ist, und das Wasser sey mit Kalkerde gesättigt, die ihre Cohaesionskraft verlohren hat; und die Wirkung geht fort, bis diese beiden Sättigungen einander mit gleichen Kräften entgegen wirken.

Eben so verhält es sich mit einem Salze das seines Wassers beraubt ist. Es fängt an, Wasser anzuziehen, bis zu dem Punkt, wo seine Cohaesionskraft durch das Wasser überwältigt werden kann, und bei der Krystallisation behält es einen Theil Wasser an sich. Es entsteht daher ein Gleichgewicht zwischen der auflösenden Kraft des Wassers, und dem Ueberrest der Cohaesionskraft in dem Salztheilchen. Nimmt man aber ein

Salz, das sein Krystallisationswasser noch hat, so fängt sich seine Auflösung unmittelbar an.

Nicht anders ist die Erscheinung zu erklären, die sich zeigt, wenn zwei Flüssigkeiten mit einer geringen Kraft auf einander wirken, z. B. Wasser und Aether. Das Wasser kann nur eine gewisse Menge Aether auflösen, so wie es eine bestimmte Menge eines Salzes auflöst. Ist das Verhältniſs des Aethers gröſser, so ist die Wirksamkeit des Wassers zu sehr geschwächt, als daſs es die gegenseitige Anziehung der Theilchen des Aethers überwinden könnte; daher entsteht ein Widerstand des Aethers gegen das Wasser; er erhält sich abgesondert, und löset Wasser auf bis zu dem Punkte, wo die beiden entgegengesetzten Kräfte gleich sind, und wie viel sich von jeder dieser beiden Auflösungen bilde, hängt von dem Verhältniſs ab, in welchem beide Stoffe vorhanden sind.

Eben so erklärt sich die Entstehung der Legirungen von verschiedenem Verhältniſs, die man beim Zusammenschmelzen zweier Metalle, die wenig gegenseitige Verwandschaft haben, erhält.

Wenn

Wenn man eine kleine Quantität Zink mit einer gewissen Menge Blei, oder eine kleine Menge Blei mit viel Zink zusammenschmelzt, so erhält man eine einzige gleichförmige Legirung. Andere Verhältnisse hingegen geben immer zwei abgesonderte Legirungen, wovon die eine wenig Zink und viel Blei, die andere wenig Blei und viel Zink enthält. Das Zink übt gleich anfänglich seine gröſsere Kraft gegen das Blei aus; aber seine Kraft nimmt ab, und findet sich bald ins Gleichgewicht versetzt, durch die Cohaesionskraft der Bleitheilchen, die sich ihrerseits auch mit Zink bis auf einen gewissen Punkt sättigen. Die verhältniſsmäſsige Quantität beider Legirungen hängt von dem Verhältniſs der angewendeten Metalle ab. Zinn und Eisen verhalten sich auf eben die Art.

Wenn Wasser auf die Kohlensäure wirkt, so haben wir gesehen, daſs seine Wirkung durch die Elasticität der Kohlensäure beschränkt wird. Aber diejenige Kohlensäure die sich nicht mit dem Wasser verbinden kann, löst gleichfalls das Wasser so weit auf, bis ihre auflösende Kraft durch

die Sättigung zu der sie gelangt, genugsam geschwächt ist.

8. Die Auflösungsmittel können sich demnach mit den aufgelösten Stoffen in allen Verhältnissen verbinden, wenn diese ihnen nicht mit genugsamer Kraft entgegen wirken können. Aber sobald dieser Widerstand dem Ueberrest der auflösenden Kraft gleich ist, so bilden sich zwei Verbindungen, deren Kräfte einander im Gleichgewicht halten.

9. Entsteht eine solche Absonderung durch ein Gleichgewicht der Kräfte, so darf man nur das Verhältniſs eines der Stoffe, zwischen denen die Absonderung vorgeht, verändern, um andere Resultate zu erhalten. Wenn man Wasser, welches nur eine geringe Menge von einem Salze enthält, einer Temperatur unter dem Frostpunkte aussetzt, so erfolgt eine Absonderung; ein Theil des Wassers gefrirt, ein anderer bemächtigt sich alles Salzes. Entzieht man aber dem aufgelösten Salze das Wasser, wodurch es aufgelöst war, und bringt es mit zerstoſsenem Eise in Berührung, so lösen sich beide gegenseitig auf, bis zu dem Punkte, wo einerseits die auflösende Kraft hinlänglich geschwächt, und anderer-

seits die Cohaesionskraft durch den Frost so weit verstärkt ist, daſs beide einander das Gleichgewicht halten.

10. Man sieht also, daſs Auflösungsmittel welche sich in dem Fall befinden, eine Cohaesionskraft überwinden zu müssen, eben so zu einem Gleichgewicht der Kräfte gelangen müssen, als Stoffe, welche den Widerstand einer entgegengesetzten Verwandschaft zu überwinden haben, um eine Verbindung einzugehen; und daſs alles was im zweiten und dritten Abschnitt über die Wirkungen gesagt worden, die aus Veränderung der Quantitäten entspringen, auch bei den Auflösungen seine Anwendung finde.

11. Der Wärmestoff wirkt auf diejenigen Körper, welche nicht eine ungleiche Ausdehnbarkeit haben, auf eine ähnliche Art als die Auflösungsmittel, indem er die Cohaesionskraft schwächt, und hierdurch die Theile in den Stand setzt, ihre gegenseitige Wirksamkeit zu äuſsern (VII. 9.).

Seine Wirkung unterstützt die Wirksamkeit der Auflösungsmittel, in Ansehung des Widerstandes gegen die Cohaesion. Daher

kommt es, daſs die Auflösung eines Salzes im Wasser nach dem Grade der Temperatur verschieden ausfällt.

Wirkt aber der Wärmestoff auf Stoffe von ungleicher Ausdehnbarkeit, so bringt er Trennungen hervor, die von der eigenthümlichen Verwandschaft der Stoffe unabhängig sind, wie eben das auch die Auflösungsmittel thun, wenn sie auf Stoffe von ungleicher Auflösbarkeit wirken.

Zehnter Abschnitt.

Ueber die Methoden, die Wahlverwandschaften (durch Zahlen) zu bestimmen.

Einleitung. Bei unsern bisherigen Verwandschaftstafeln liegt bekanntlich folgende Idée zum Grunde. Es sey *A* eine Säure, und *B*, *C*, *D*, *E*, *F* eine Reihe von Grundlagen, so gestellt, wie sie in der Verwandschaftskraft gegen *A*, auf einander folgen. Wäre nun *B* der Stoff von der schwächsten Verwandschaft, so soll die Verbindung *AB* durch *C*, die Verbindung *AC* durch *D*. u. s. f. vollständig zerlegt werden können, vorausgesetzt dafs man von dem zerlegenden Stoff wenigstens soviel anwende, als zur vollständigen Sättigung von *A* erforderlich ist.

Dafs es in diesem Sinn keine Verwandschaftstafeln geben könne, bedarf, nach allem was Berthollet bisher vorgetragen hat, keines weiteren Beweises. Aber man kann noch die Frage aufwerfen, ob es nicht möglich seyn dürfte, nach einer berichtigten Idée der Wahlverwandschaft, solche Tafeln zu entwerfen?

Nach Berthollets Grundsatz (I. 5.), theilt sich die Unterlage *A* im Verhältniſs der gegenwirkenden chemischen Massen. Diese Massen aber sind das Product der Quantität in die Verwandschaftskraft. Hieraus würde folgen, daſs die Zersetzungen der Verbindung *AB* durch *C*, der Verbindung *AC* durch *D* u. s. f. die nach der gangbaren Theorie vollständig seyn sollten, in der That nur partiell seyn könnten. Da indessen die Verwandschaft der Stoffe *B*, *C*, *D* etc. gegen *A* ohne Zweifel ungleich ist, so läſst sich immer noch eine Tabelle denken, worin sie nach diesen Kräften geordnet wären. Eine solche Tabelle aber könnte keinen andern als folgenden Sinn haben: wenn man der Unterlage *A* immer gleiche Quantitäten von *B*, *C*, *D*, *E*, *F* entgegensetzte, so würde *C* den gröſsern Theil von *A* aus der Verbindung *AB*, *D* den gröſsern Theil von *A* aus der Verbindung *AC*, u. s. f. an sich ziehen.

Hieraus ergiebt sich die erste Methode die man einschlagen könnte, um die Ordnung der Wahlverwandschaften zu bestimmen. Man müſste einer Verbindung von *A* und *B* (wozu am natürlichsten eine neutrale zu wählen wäre), eine eben so grolse Quantität von *C* entgegensetzen, als *B* in dieser Verbindung betrüge. *A* würde sich nun zwischen *B* und *C* im Verhältniſs der respectiven Verwandschaften theilen. Berthollet prüft die Ausführbarkeit dieser Methode in den §§. 1 — 4. Er zeigt, daſs, wenn man auch während der Mischung den Einfluſs fremder Kräfte abhalten oder unmerklich machen könnte, (welches in vielen Fällen unmöglich ist), so könnte doch der Versuch nichts helfen. Denn um zu erfahren, in welchem Verhältniſs sich *A* getheilt habe, müsse man nothwendig die beiden entstandenen Verbindungen *AB* und *AC* absondern. Diese Absonderung aber lasse sich gar nicht bewirken, ohne fremde Kräfts (z. B. Krystallisation, Auflösungsmittel etc.) in Wirksamkeit zu setzen,

durch welche aber das Verhältnifs in welchem sich *A* getheilt habe, abgeändert werde, so dafs man aus den letzten Resultaten des Versuchs gar nicht würde schliefsen können, wie die ursprüngliche Theilung von *A* beschaffen gewesen sey.

Aus Berthollets Grundsatz folgt ferner, dafs das, was einen Stoff an Verwandschaftskraft abgeht, durch die Quantität desselben ersetzt werden könne (I. 5.), d. h. um aus der Verbindung *AB* einen bestimmten Theil von *A*, etwa die Hälfte, abzuscheiden, kann eben so wohl ein stärker als ein schwächer verwandter Stoff *C* gebraucht werden. Wäre *C* gerade eben so stark als *B* gegen *A* verwandt, so würde man eben so viel von *C* als von *B* da ist, nöthig haben; wäre die Verwandschaft von *C* noch einmal so stark, so würde die halbe Quantität hinreichen, wäre die Verwandschaft von *C* nur halb so stark als die von *B*, so würde die doppelte Quantität nöthig seyn: kurz um gleiche Theile von *A* zu sättigen, müssen sich die erforderlichen Quantitäten von *B* und *C* umgekehrt, wie ihre Verwandschaftskräfte verhalten. Diefs führt zur zweiten Idée eines Versuchs, die Ordnung der Wahlverwandschaften zu bestimmen. Man müfste untersuchen, wie viel von jedem der Stoffe *B*, *C*, *D*, *E*, *F* erforderlich sey, um gleiche Theile (z. B. 100 Gr.) von *A*, bis zu einem gewissen Grad der Sättigung (z. B. zur Neutralität) zu bringen. Diese Idée ist an sich ausführbar. Denn es ist dazu nichts weiter nöthig, als gleiche Theile von *A* abgesondert, mit *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, zu sättigen, und genau zu bestimmen, wie viel von jedem dazu erforderlich sey. So wichtig diese Untersuchung in anderer Rücksicht werden könnte, so würden doch dadurch die Erscheinungen der Wahlverwandschaft gar nicht erklärt werden. Denn gesetzt man hätte auf diesem Wege gefunden, dafs sich die Verwandtschaften von *B* und *C* gegen *A* wie 3 zu 5 verhalten, so würde man für den Fall der Wahl-

verwandschaft schliefsen müssen, dafs, wenn ich einer Verbindung *AB*, eine mit *B* gleiche Quantität von *C* entgegensetzte, *C* $\frac{5}{8}$ von *A* an sich ziehn, und *B* nur mit $\frac{3}{8}$ verbunden bleiben würde. Mache ich aber den Versuch wirklich, so kann der Erfolg ganz anders seyn. Vielleicht greift *C* die Verbindung *AB* wenig oder gar nicht an, weil ihr eine starke Cohaesionskraft eigen ist, die durch die Verwandschaft von *C* nicht überwältigt werden kann. Vielleicht geschieht auch eine gänzliche Zersetzung, weil *B* ein Stoff ist, der in den gasförmigen Zustand übergeht und entweicht, so bald er durch keine hinlängliche Kraft gebunden wird. Von dieser zweiten Methode redet Berthollet im 5ten §.

Das Resultat von dem allen ist offenbar dieses: dafs es unmöglich sey, für die Erscheinungen der Wahlverwandschaft ein einfaches Gesetz zu finden, weil es kein solches einfaches Gesetz in der Natur giebt; und dafs man den Erfolg eines Versuchs, bei welchem der Fall einer Wahlverwandschaft vorkommt, nur dadurch richtig beurtheilen könne, dafs man alle Kräfte welche dabei wirksam sind, in Erwägung zieht.

1. Die Wahlverwandschaft zweier Stoffe gegen einen dritten bestimmen, kann nach der Idée, die wir uns nun davon gemacht haben müssen, nichts anders heifsen, als erforschen, in welchem Verhältnifs dieser dritte Stoff seine Wirksamkeit zwischen den beiden ersten theilen, und zu welchem Grade der Sättigung diese beiden gelangen müssen, wenn sie einander entgegenwirken. Die respective Verwandschaft würde also dem Gra-

de der Sättigung proportional seyn, zu welchem sie, mit Rücksicht auf die wirkende Menge gelangen können. Nimmt man also gleiche Quantitäten, so würde der respective Grad der Sättigung das Maaſs der respectiven Verwandschaft geben.

Berthollet sagt hier, und in mehreren Stellen, die Unterlage theile ihre *Wirksamkeit* (action) zwischen den gegenwirkenden Stoffen; in andern Stellen sagt er, die Unterlage selbst theile sich. Der erste Ausdruck verdient einen kurzen Commentar. Wenn Kali und Natron mit Schwefelsäure in Gegenwirkung gesetzt sind, und sich alles im flüssigen Zustand befindet, so kann man nicht eigentlich sagen, die Schwefelsäure selbst habe sich zwischen dem Kali und Natron getheilt (denn alles macht eine einzige homogene Mischung aus); sondern nur, ihre Kraft habe sich zwischen beiden getheilt, d. h. ein Theil derselben sey durch die Gegenwirkung des Kali, der andere durch die Gegenwirkung des Natron gebunden.

2. Wenn ich hier von Sättigung eines Stoffs rede, so verstehe ich darunter nicht eine absolute Sättigung, wo alle gegenseitige Einwirkung aufhören würde; sondern irgend einen Grad der Sättigung, der leicht zu erkennen, und allen Arten von Verbindungen gemein ist. Ein solcher ist der Zustand der Neutralisation, wo die eigenthümlichen Eigenschaften der Bestandtheile nicht mehr vorwalten. Die Krystallisirbarkeit fällt bei den

Salzen nicht immer mit dem Neutralisationspunkt zusammen, z. B. bei denenjenigen kohlensauren Alkalien, die noch alkalisch reagiren; oder bei dem gesäuerten weinsteinsauren Kali, wo umgekehrt die Säure vorwaltet. Doch kann man die letzte Verbindung auch im neutralen Zustand nehmen, weil sie auch in diesem krystallisirbar ist; und man erhält allezeit diese Verbindung, wenn bei einem Versuch ein Ueberschufs der Grundlage vorhanden ist. Den Grad der Sättigung in welchem sich das gesäuerte weinsteinsaure Kali befindet, kann man finden, wenn man die Menge des Kali bestimmt, welche erforderlich ist, um dasselbe zu neutralisiren.

Es scheint mir hier der schicklichste Ort zu seyn, den Begriff der *Sättigung*, dessen Anwendbarkeit sich nach der Bertholletischen Theorie viel weiter als nach der bisherigen erstreckt, genauer zu bestimmen. Sättigung ist in Rücksicht chemischer Kräfte eben das, was Gleichgewicht in Rücksicht mechanischer Kräfte ist, ein Stillstand der Wirkungen der deswegen erfolgt, weil die einander entgegenwirkenden Kräfte gleich sind. Man mische Schwefelsäure und Kali in welchem Verhältnifs man will, so erfolgt allezeit ein solcher Stillstand, sobald die Mischung völlig homogen geworden ist. Daher redet Berthollet so oft von verschiedenen Graden der Sättigung. Derjenige Grad der Sättigung den man am leichtesten durch Reagention erkennen kann, ist der Zustand der Neutralität; nächstdem hat man bestimmbare und leicht

erkennbare Grade der Sättigung an den Krystallisationen, die zwar gemeiniglich aber doch nicht immer mit der Neutralität zusammen treffen. Daher hat man auch bei solchen Salzen, wo der eine, oder der andere Bestandtheil vorwaltet, leicht erkennbare Sättigungsgrade, wofern sie in diesem Zustand krystallisirbar sind.

Die Ursache warum Berthollet hier diesen §. der beim ersten Blick in dem Zusammenhang fremdartig scheint, einschaltet, liegt bloſs in einer Beziehung auf Stellen des folgenden §., wo er von *verbundenen*, und *unverbundenen* Theilen eines in einer Mischung enthaltenen Stoffs redet. Ausdrücke die wie er schon anderwärts (V. 5.) bemerkt hat, nicht im strengen Sinn zu nehmen, und immer nur beziehungsweise auf einen bestimmten Grad der Sättigung z. B. den der Neutralität zu verstehen sind.

3. Eine Betrachtung, die man vorläufig bei solchen Untersuchungen anstellen müſste, würde diese seyn: daſs man nothwendig in allen Versuchen, durch welche man Verwandschaften vergleichen wollte, alle die Stoffe, die man nach und nach in Gegenwirkung setzen wollte, in einerlei Verhältniſs anwenden müſste; weil eine Veränderung dieses Verhältnisses auch die Resultate der chemischen Wirkung abändern würde, so daſs die Verwandschaften nicht mehr durch eben dieselben Zahlen ausgedrückt werden würden. Ich werde diese Bemerkung durch ein Beispiel anschaulicher machen.

Man nehme an, daſs 100 Theile Kali erforderlich wären, um 100 Theile Schwefelsäure zu sättigen (oder zu neutralisiren §. 2.); so setze ich ihrer Verbindung 100 Theile Natron entgegen. Ich will annehmen, man finde nach geschehener Einwirkung, daſs das Kali 60, das Natron 40 Theile der Säure angezogen habe, so würde ich schlieſsen, daſs sich die Verwandschaften dieser beiden Grundlagen gegen die Schwefelsäure, wie 60 zu 40 verhielten. Aber nun sind noch 40 Theile unverbundenes Kali vorhanden, welche wirksam zu seyn fortfahren, und welche durch ihre Einwirkung, auf die Theilung der Säure, Einfluſs haben, dergestalt, daſs ein anderes Resultat entstehen muſs, wenn diese Quantität geändert wird. Nähme ich z. B. statt 100 Theile Kali, und 100 Theile Natron, von jedem nur 80 Theile, so würde ich nur 20 Theile unverbundenes Kali, und eine andere Quantität Natron haben, und die Kräfte welche diese beiden Quantitäten äuſsern, würden nicht mehr in dem vorigen Verhältniſs stehn. Daraus folgt aber, daſs die beiden Sättigungen nicht mehr in dem Verhältniſs 60 zu 40 stehen könnten.

Es sey mir verstattet, mit der Achtung die Berthollets Genie und Verdiensten gebührt, zu bemerken, dafs ich mich von der Richtigkeit dieses Raisonnements nicht überzeugen kann. Man kann demselben ein anderes entgegensetzen, welches höchst einfach, und wie mich dünkt vollkommen evident ist, welches aber doch zu einem ganz andern Resultat führt. Die Verwandschaftskräfte des Kali und Natron gegen die Schwefelsäure mögen sich verhalten wie sie wollen, so ist es doch unstreitig, dafs die Wirksamkeit von 100 Theilen Kali sich zur Wirksamkeit von 100 Theilen Natron vollkommeu eben so verhalten müsse, wie die Wirksamkeit von 80 Theilen Kali, zur Wirksamkeit von 80 Theilen Natron. Ist dieses aber richtig, so mufs auch, nach Berthollets Grundsatz. die Schwefelsäuren in beiden Fällen in einerlei Verhältnifs getheilt werden; weil in beiden Fällen die chemischen Massen des Kali und Natron einerlei Verhältnifs haben. Ich mufs die Entscheidung, welches von beiden Raisonnements das richtige sey, dem competenten Publicum überlassen, und bemerke blofs, dafs der ganze Inhalt dieses §. für den eigentlichen Zweck der Untersuchung nicht wesentlich sey, indem das was die Untersuchung der Verwandschaftskräfte eigentlich erschwert nur in dem liegt, was Berthollet im folgenden §. vorträgt.

4. Um aber den Grad der Sättigung zu welchem jeder Stoff hat gelangen können zu erkennen, ist eine Absonderung nothwendig, und diese kann man nur erhalten, entweder durch Elasticität, oder durch Krystallisation, oder durch Fällung, oder durch die Wirkung eines Auflösungsmittels. Aber wir haben gesehen, dafs man diese verschiedenen

Mittel als fremde Kräfte betrachten müsse, welche die Resultate abändern, und welche die Verbindungen die sich bilden bestimmen, ohne daſs man im Stande ist ihre Wirkung zu messen, um daraus abzuleiten, wieviel auf Rechnung der Verwandschaft zu setzen sey. Daher sind die Absonderungen, die wir in den Abschnitten I. II. und III. bloſs als Wirkungen der Wahlverwandschaft betrachtet haben, in der That zusammengesetzte Wirkungen von mehreren Kräften, wie dieses die Bemerkungen in den folgenden Abschnitten zeigen.

Sollte z. B. die Menge des schwefelsauren Kali und Natron die sich gebildet hätten bestimmt werden, so ist es zwar wahrscheinlich, daſs die Cohaesionskräfte weil sie in den beiden Salzen die krystallisiren sollen, nicht sehr verschieden sind, das Verhältniſs beider Salze nicht sehr abändern werden; aber um die Krystallisationen vollständig zu erhalten, würde man den Ueberschuſs des Laugensalzes durch Weingeist absondern müssen, und hier würde schon die ungleiche Wirkung des Weingeistes auf Kali und Natron den Erfolg abändern; durch das ver-

änderte Verhältniſs des Kali und Natron aber, würde nicht nur ihre, sondern auch des Weingeistes Wirksamkeit abgeändert werden; der Verwandschaft des Wassers, das als Auflösungsmittel dient zu geschweigen.

Noch viel beträchtlicher würden die Veränderungen seyn, wenn der Baryt mit Kali oder Natron verglichen werden sollte. Die Cohaesionskraft des schwefelsauren Baryt würde so groſs seyn, daſs sie dem Alkali nur einen kleinen Theil der Schwefelsäure überlassen würde, und man würde vielmehr das Verhältniſs der Cohaesionskraft des schwefelsauren Baryt zu der Kraft des Auflösungsmittels, als das Verhältniſs der Verwandschaft des Baryt, zu der Verwandschaft des Alkali finden.

Die Richtigkeit dieser Schlüsse erhellet auch aus folgender Betrachtung. Wenn man den Baryt, um die Verwandschaft der Säuern gegen ihn zu bestimmen, zuerst mit einem Uebermaaſs von Schwefelsäure behandelte, so würde er sich fast gänzlich niederschlagen, wenigstens wenn die Säure nicht höchst concentrirt wäre. Aber man würde

den verbundenen Antheil der Säure, von den unverbundenen nicht unterscheiden können, auch würde man nicht sagen können, daſs der Baryt gegen den ersten Theil mehr Verwandschaft habe, als gegen den andern: in der That aber sagt man im Grunde nichts anders, wenn man behauptet, die Schwefelsäure habe gegen den Baryt deswegen mehr Verwandschaft als eine andere Säure, weil sich Niederschläge von schwefelsaurem Baryt bilden. Man schreibt der Wahlverwandschaft eine Wirkung zu, welche fast gänzlich von der Cohaesionskraft die dem schwefelsauren Baryt eigen ist, herrührt.

Es ist daher klar, daſs man die Wahlverwandschaft zweier Stoffe gegen einen dritten, durch keinen directen Versuch bestimmen könne; selbst dann nicht, wenn man den Versuch mit zwei Stoffen macht, welche flüssig sind, und durch Sättigung zur Neutralisation gebracht werden können; weil man, um das Verhältniſs der Sättigung zu erfahren, genöthigt ist, fremde Kräfte ins Spiel zu mischen.

6. Wir haben im zweiten und dritten Abschnitt gesehen, daſs das, was einer Verwand-

wandschaftskraft an Stärke abgeht, durch die Menge des Stoffs ersetzt werden könne.

Es könnte nach dieser Betrachtung scheinen, daſs man nur das Sättigungsvermögen verschiedener Grundlagen gegen eine Säure, oder verschiedener Säuern gegen eine Grundlage bestimmen dürfte, um das Verhältniſs ihrer Verwandschaftskräfte zu finden: denn diese würden sich umgekehrt wie die Quantitäten verhalten, die zur Hervorbringung gleicher Grade der Sättigung erforderlich wären.

Dieser Schluſs ist irrig, wenn man ihn zur Bestimmung der Wahlverwandschaften brauchen will. Denn sobald man zwei Stoffe in Gegenwirkung setzt, um mit einem dritten Verbindungen zu machen, so bilden sich neue Kräfte, welche nicht nur die Resultate, sondern sogar die Beschaffenheit der Stoffe selbst abändern.

Wir wollen z. B. die Schwefelsäure mit der Kohlensäure vergleichen. Es ist unstreitig, daſs, wenn ich eine gewisse Menge Kali durch Kohlensäure bis zur Neutralisation sättige, diese eine gleiche Kraft ausübe, als diejenige Quantität von Schwefelsäure, welche nöthig seyn würde, eben die Wirkung

hervorzubringen: und dennoch, wenn ich Schwefelsäure auf die erste Verbindung gieſse, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben, weil sie durch keine hinlängliche Kraft zurückgehalten, in den elastischen Zustand übergeht. Und selbst dann, wenn sie durch eine hinlängliche Menge Wasser zurückgehalten würde, so befindet sie sich doch nicht mehr in dem nämlichen Zustand der Pressung, sie ist nicht mehr von der nämlichen Beschaffenheit, sie ist nicht mehr derselbe Stoff in Ansehung ihrer chemischen Wirkung. Kurz man muſs auf die Wirkungen solcher Stoffe, die mit ungleichen Quantitäten anderer Stoffe gesättigt sind, die Bemerkungen der vorhergehenden §§. anwenden.

Die Vergleichung des Sättigungsvermögens kann zwar zu wichtigen Untersuchungen führen *), aber sie kann nicht zur Bestimmung der Wahlverwandschaften angewendet werden.

*) Man vergleiche XV. 9. 10. (F.)

Elfter Abschnitt.

Ueber einige Irrthümer die ihren Grund in einer falschen Idée von der Wahlverwandschaft haben.

1. Ich werde hier einige angenommene Meinungen über gewisse Erscheinungen der Wahlverwandschaft untersuchen. Ich werde zeigen wie wenig Grund sie haben, und ihnen die Anwendung der in den vorigen Abschnitten festgesetzten Grundsätze entgegenstellen.

Baumé hat beobachtet, daſs, wenn man durch Hülfe der Wärme schwefelsaures Kali in einem gleichen Gewicht von Salpetersäure auflöſst, man durch Abkühlung Krystallen von salpetersaurem Kali erhält. Er schreibt diese Zersetzung des schwefelsauren Kali

einer Wechselverwandschaft zu, welche entgegengesetzte Verbindungen hervorbringe, ohne die Ursache dieses entgegengesetzten Erfolgs anzugeben.

2. Bergman bestreitet Baumés Erklärung dieser merkwürdigen Thatsache. Er bemerkt, daſs es Salze giebt, welche geneigt sind einen Ueberschuſs von Säure anzunehmen, dergleichen das gesäuerte weinsteinsaure Kali ist. Er glaubt daher, daſs man bei diesen Salzen, wenn sie sich in dem Zustand der Neutralität befinden, sich die Grundlage als aus zwei Theilen bestehend vorstellen müsse; dem einen, auf welchen eigentlich die ganze Wirkung der Säure gerichtet sey, um ein gesäuertes Salz zu bilden, dem andern, der bloſs der überschüssigen Säure des Salzes genug zu thun strebe. Dieser Theil der Grundlage wird also nur durch eine schwache Verwandschaft gebunden, und kann daher durch eine viel schwächere Säure, als die, welche in der ersten Verbindung enthalten ist, ausgeschieden werden. So kann derjenige Theil des Kali der im weinsteinsauren Kali in Vergleichung des gesäuerten weinsteinsauren Kali überschüssig ist, durch

Essigsäure weggenommen werden, obgleich ihre Verwandschaft viel schwächer ist, als die der Weinsteinsäure.

Das schwefelsaure Kali ist aber ein Salz, welches geneigt ist ein gesäuertes Salz zu bilden: etwa zwei Drittel seiner Grundlage gehen diese Verbindung ein, und nur dieser Theil ist es, den die ganze Verwandschaftskraft der Schwefelsäure bildet; das übrige Drittel kann durch eine Säure deren Verwandschaft schwächer als die der Schwefelsäure ist, z. B. durch Salpetersäure, Salzsäure, oder Weinsteinsäure, ausgeschieden werden Ist die Zersetzung bis zu diesem Punkt gekommen, so steht sie still, wie grofs auch die Menge der gegenwirkenden Säure seyn mag: und wenn die Menge derselben nicht so grofs ist, dafs sie die Krystallisation hindert, oder wenn man den Ueberschufs durch Wärme entfernt, so erhält man durch Auflösung, und Abdampfung ein gesäuertes schwefelsaures Salz, welches luftbeständige Krystallen bildet.

3. Wie sehr weicht der berühmte Bergman von dem Wege ab, den ihm die Beobachtungen vorzeichneten? Seine eigenen Ver-

suche beweisen, daſs selbst diejenige Säure welche noch über den Zustand des gesäuerten schwefelsauren Kali überschüssig ist, ihre Verwandschaftskraft ausübt, daſs sie gebunden ist, und daſs sie im Verhältniſs ihrer Menge wirkt. Denn er sagt: wenn man zu dem gesäuerten schwefelsauren Kali Schwefelsäure zusetze, so löſse sich dieses Salz auf, und verliere seine Krystallisirbarkeit, der Ueberschuſs der Säure aber sey selbst durch Destillation in einer Retorte schwer wegzuschaffen; man müsse um diesen Zweck zu erreichen, die Salzmasse in einem Tiegel schmelzen, oder zu wiederholten Malen der Wirkung des reinsten Weingeistes ausseten *).

4. Es ist also die Gränze, welche Bergman der Wirkung der Säuern auf das gesäuerte schwefelsaure Kali vorschreibt, unrichtig. Dieſs Salz verhält sich wie alle Salze, welche sämmtlich bis zu einem gewissen Punkt der Wirkung eines Ueberschuſses der Säure, oder der Grundlage (Abs. 5. §. 4.), oder auch der Wirkung einer andern Säure, oder Grundlage widerstehen können.

*) Opusc. ph. et ch. Vol. III. p. 321. f. (F).

Der einzige Unterschied, der unter ihnen in dieser Rücksicht statt findet, hängt von der Cohaesionskraft ab, welche mehr oder weniger zur Hervorbringung einer Krystallisation wirken kann, und gewissen Verhältnissen der Säure und Grundlage eigenthümlich ist, wahrscheinlich als eine Folge von der Gestalt welche die kleinsten Theilchen der Verbindung annehmen.

5. Wenn eine Säure die Eigenschaft hat, bei der Verbindung mit einer gewissen Grundlage einen Niederschlag zu bilden, so hat man daraus geschlossen, dafs sie eine stärkere Verwandschaft gegen diese Grundlage habe, als diejenige Säure welche vorher mit derselben vereinigt war, ohne auch nur zu untersuchen bis zu welchem Punkt die neue Säure die Zersetzung bewirkt habe, und ohne zu bemerken, dafs die entgegengesetzte Zersetzung durch bloſse Veränderung der Verhältnisse statt habe, und daher zu einer entgegengesetzten Folgerung führen könne.

Da z. B. die Weinsteinsäure die Eigenschaft hat, mit dem Kali ein gesäuertes aber schwer auflösliches Salz zu bilden, und da sie folglich mit allen Salzen deren Grundlage

Kali ist, einen Niederschlag bildet, wofern sie nicht in einer sehr groſsen Menge Wasser aufgelöst sind, so hat man geschlossen, daſs die Weinsteinsäure eine stärkere Verwandschaft gegen das Kali, als andere Säuern habe. Bergman hat die Schwefelsäure ausgenommen, weil er annahm daſs die Weinsteinsäure bloſs auf den Theil des Kali wirken könne, der über das Verhältniſs des gesäuerten schwefelsauren Kali überschüssig ist, eine Vorstellung die ich glaube in den vorigen §§. widerlegt zu haben. Auch nimmt er die Salpetersäure und Salzsäure aus, weil er voraussetzt, daſs sich die Weinsteinsäure gegen salpetersaures und salzsaures Kali, eben so, wie gegen schwefelsaures Kali verhalte; und doch hatte er keine Kenntniſs von dem Daseyn gesäuerter Verbindungen dieser Art, die dem gesäuerten schwefelsauren Kali analog gewesen wären.

Auch schlieſst er aus Versuchen mit Salzen die Natron zur Grundlage haben, wovon er aber keine nähere Nachricht giebt, daſs die Weinsteinsäure der Kleesäure nachgesetzt werden müsse. Jene Ausnahmen aber abgerechnet, so zersetzt die Weinsteinsäure,

nach ihm, alle übrigen Salze, welche ein feuerbeständiges Laugensalz zur Grundlage haben.

Was Bergman irre macht, ist der Umstand, daſs die Weinsteinsäure mit den Salzen deren Grundlage Natron ist, keinen Niederschlag macht. Er glaubt, dieser scheinbare Unterschied rühre daher, weil das Natron nicht die Eigenschaft hat mit einem Ueberschuſs von Säure ein schwerauflösliches Salz zu bilden. Aber es fehlt an einem Zeichen der Zersetzung, und er muſs sich daher mit der Wahrscheinlichkeit begnügen; daſs die Verwandschaften des einen fixen Laugensalzes eben die Ordnung befolgen, als die des andern *).

Diese ganze Classification der Verwandschaften beruht auf der falschen Voraussetzung, daſs eine Säure die andere aus ihren Verbindungen bloſs durch die Verwandschaft, als durch eine absolute Kraft, ausscheide, und diese Hypothese zieht unver-

*) Die Stellen der Bergmanischen Schrift, de attr. elect. von welchen hier Berthollet einen freien Auszug gegeben hat, sind der 9te, 37ste und 38ste §. derselben. F.

meidlich mehrere andere nach sich, um Thatsachen, welche natürliche Folgen allgemeiner Gesetze sind, als Ausnahme zu erklären.

6. Ich habe die Zersetzung des gesäuerten weinsteinsauren Kali durch die Salpetersäure, welche nach der gewöhnlichen Vorstellungsart, die ich selbst sonst annahm, jenes Salz zersetzen, und sich seiner ganzen Grundlage bemächtigen müſste, untersucht. Ich setzte nämlich gesäuertes weinsteinsaures Kali mit Salpetersäure in Digestion, und erhielt nachher durch Abkühlung sehr gute Krystallen von salpetersaurem Kali. Ich widerholte die Arbeit öfters, indem ich so lange Salpetersäure zusetzte, bis sich kein salpetersaures Kali mehr absonderte. Ich setzte darauf die Flüssigkeit einer Wärme aus, welche zwar im Stande war, die etwa vorhandene freie Salpetersäure auszutreiben, aber ohne auf die Weinsteinsäure zu wirken. Nach dieser Arbeit hatte die Flüssigkeit eine ölichte Consistenz; sie war ohne Geruch und gab keine Anzeige weder von Salpetersäure, noch von Kali. Setzte man sie aber einer starken Hitze aus, so entwickelte sich

viel Salpetergas, die Weinsteinsäure ging in Kohle über, und ihre Asche lieferte eine beträchtliche Menge von kohlensaurem Kali.

7. In dieser Operation sonderte sich ein Theil des salpetersauren Kali durch eine Wirkung der ihm eigenen Krystallisationskraft ab, so lange bis diese Kraft durch die überschüssige Säure überwogen wurde. Der mit Säure übersetzte Weinstein wurde durch die Wirkung der Salpetersäure auflöslich, welche ihm durch die Krystallisation einen Theil der zu seiner Unauflöslichkeit nöthigen Grundlage entzog.

Umgekehrt entzieht Weinsteinsäure, die man zu einer Auflösung von salpetersaurem Kali gieſst, der Salpetersäure das Kali bis auf einen gewissen Punkt, und bildet damit gesäuertes weinsteinsaures Kali, welches sich niederschlägt. Weil sie aber nicht die Eigenschaft hat, ein gesäuertes weinsteinsaures Natron von geringer Auflöslichkeit zu bilden, so verursacht sie bei Salzen welche Natron zur Grundlage haben keinen Niederschlag.

In dem einen und in dem andern Fall, bildet alles was sich nicht durch die Cohae-

sionskraft absondert, eine Flüssigkeit, worin die vorhandenen Stoffe im Verhältnifs ihrer chemischen Massen wirksam sind.

Aus den Zersetzungen welche durch Fällung und Krystallisation entstehen, läfst sich also kein Schlufs auf die Verwandschaftskräfte machen, weil eine blofse Veränderung der Verhältnifse bisweilen gerade die entgegengesetzte Zersetzung hervorbringen kann.

8. Der Niederschlag welcher bei Vergleichung der Verwandschaftskräfte verschiedener Grundlagen alsdann statt hat, wenn eine derselben eine unauflösliche Verbindung bildet, hat zu einem Irrthum von ähnlicher Art Veranlassung gegeben. Denn auf keinem andern Grunde beruht die Behauptung, dafs die Kalkerde gegen Flufsspathsäure, Phosphorsäure und Arseniksäure, kurz gegen alle mit denen sie unauflösliche Verbindungen macht, eine nähere Verwandschaft habe, als die Laugensalze, und dafs sie folglich die Salze welche eben diese Säuern mit den Laugensalzen bilden, vollständig zersetze. Jene Fällung ist weder die Wirkung der Wahlverwandschaft, noch ist sie vollständig; son-

dern die Menge des Niederschlags hängt von dem Verhältniſs ab, in welchem die Wirksamkeit der Flüssigkeit gegen die Cohaesionskraft des Niederschlags steht. Daher kommt es, daſs sich bisweilen der Niederschlag wieder auflöſst, wenn man die Menge des gegenwirkenden Stoffs vermehrt.

9. Obgleich Bergman die Veränderungen gut bestimmt hat, welche die Wärme in den chemischen Wirkungen hervorbringen kann, wenn die Stoffe zur Flüchtigkeit geneigt sind, und ob er gleich selbst empfiehlt bei Abdampfungen starke Hitze zu vermeiden, so hat man doch den Einfluſs nicht in seinem ganzen Umfang erkannt, den die Wärme auf solche Arbeiten haben kann, wo man Salze absondert, um über die Verwandschaften zu urtheilen.

Man würde nicht den Schluſs gemacht haben, daſs die Schwefelsäure gegen die fixen Laugensalze eine stärkere Verwandschaft habe, als die Salpetersäure und Salzsäure, bloſs aus dem Grunde, weil sie durch Hülfe einer starken Wärme diese Säuern aus ihren Verbindungen abscheidet. Aber man übersah, daſs die bloſse Wärme welche zur

Abdampfung und Krystallisation der Salze nöthig ist, verbunden mit der entgegengesetzt wirkenden Kraft der Schwefelsäure, das Verhältniſs der flüchtigen Säuern stark vermindern, ja sie zuletzt, wegen des Unterschieds in der Feuerbeständigkeit beider Säuern, gänzlich austreiben kann (Abs. 7. §. 5.).

10. Man hat Bergman einige nützliche Beobachtungen über die Irrthümer zu verdanken, wozu die Auflösbarkeit eines Stoffs, der zwar ausgeschieden, dessen Abscheidung aber nicht sichtbar ist, verleiten kann. Er bemerkt daſs Kali oder Natron, die Auflösung eines Salzes welches Kalkerde zur Grundlage hat, nicht trübt, wenn sie mit funfzig Theilen Wasser verdünnt ist, indem die abgeschiedene Kalkerde wegen ihrer Auflösbarkeit im Wasser bleibe. Aber er bedachte nicht, daſs wenn hier nichts weiter im Spiel wäre als die natürliche Auflösbarkeit der Kalkerde diese nur ein schwaches Hinderniſs der Fällung seyn würde, denn sie bedarf gegen siebenhundert Theile Wasser zur Auflösung. Was aber hier ihre natürliche Auflösbarkeit vergröſsert, ist der

Umstand, daſs sie fortfährt mit der Säure in Verbindung zu stehn (Abs. 5. § 5.), und daſs sie sich nicht absondern kann, ohne einen Theil derselben an sich zu behalten, welches ihre Auflöslichkeit vergröſsert.

11. Trotz seiner allgemeinen Beobachtungen, hat dennoch Bergman die Wirkungen der Auflöslichkeit in vielen Fällen verkannt. So glaubt er nicht, daſs Salpetersäure und Salzsäure eine Wirkung auf die Bestandtheile der phosphorsauren Kalkerde haben könnten, obgleich der einzige Unterschied den man zwischen diesen, und der Schwefelsäure in der gedachten Rücksicht, festsetzen kann, bei der Unbekanntheit der Stärke ihrer respectiven Verwandschaftskräfte, bloſs darin besteht, daſs die beiden ersten bloſs auflösliche Verbindungen hervorbringen, die Schwefelsäure aber eine Verbindung macht, welche gröſstentheils durch ihre Krystallisationskraft abgeschieden werden kann.

12. Die Auflösbarkeit der Kalkerde und des Baryts, welche durch die Wirkung der Säuern auf diese Erden zunimmt, ist der

Grund, warum das Ammonium keinen Niederschlag in der Auflösung solcher Salze hervorbringt, welche diese Erden zur Grundlage haben. Und doch läſst die erste Portion von Ammonium die man z. B. zu salzsaurer Kalkerde gieſst, beinahe gar keinen Geruch bemerken; ein Beweis, daſs es in Verbindung tritt; und man kann seine Wirkung auf folgende Art bemerklich machen.

Ich mischte Ammonium zu einer Auflösung von salzsaurer Kalkerde, und dampfte die Flüssigkeit in einer Retorte ab. Als sie bis zu einem gewissen Punkt vermindert war, bildete sich ein beträchtlicher Niederschlag. Ich setzte die Arbeit fort; der Niederschlag verminderte sich gegen das Ende merklich; es bildete sich ein Häutchen, und durch Abkühlen eine groſse Menge langer nadelförmiger Krystallen; dieſs war ein dreifaches Salz, aus welchem sich durch Kalkerde Ammonium abscheiden lieſs: dieſs Salz wieder aufgelöst, und an freier Luft abgedampft, gab durch die Probe mit Kalkerde kein weiteres Zeichen von Ammonium.

Man sieht also, daſs das Ammonium, da nicht viel Wasser gegenwärtig war, einen

Theil

Theil der Kalkerde fällte, ob diese gleich durch die Säure weit auflöslicher als für sich war, und obgleich die Wirksamkeit des Ammonium durch die Wärme beträchtlich geschwächt war, weil dieselbe seine Verwandschaftskraft und seine Menge verminderte. Aber so wie diese Menge abnahm, löste sich der Niederschlag wieder auf. Dennoch blieb nach lange fortgesetzter Verdampfung ein Rest von Ammonium zurück, der bloſs durch eine Wirkung der Luft gänzlich zerstreut wurde. Die Absonderung der Kalkerde würde ohne Zweifel viel merklicher werden, wenn man gasförmiges Ammonium durch eine concentrirte Auflösung von salzsaurer Kalkerde gehen lieſse.

Daſs das Ammonium bei Salzen deren Grundlage Thonerde ist, einen Niederschlag hervorbringt, davon liegt der Grund in der geringern Auflöslichkeit dieser Erde, welche sie selbst dann behält, wenn sie mit dem kleinen Antheil einer Säure den sie bei der Fällung an sich hält, verbunden ist.

Zwölfter Abschnitt.

Von zusammengesetzten Verwandschaften *).

1. Ich werde unter dem Namen der *zusammengesetzten Verwandschaften* diejenigen Erscheinungen untersuchen, welche man bisher als die Wirkung von vier Verwandschaften angesehen, und gewöhnlich mit dem Namen der *doppelten Verwandschaft* bezeichnet hat.

Um die Wirkung von vier Verwandschaften anschaulich zu machen, untersucht Bergman was vorgehen werde, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Kali und salzsaurer Kalkerde zusammen mischt. Dieſs,

*) Des affinités complexes.

sagt er, ist eben so gut, als ob man in die Menge des angewendeten Wassers, eben so viel Schwefelsäure, Salzsäure, Kalkerde und Kali thäte, als in jenen beiden Salzen enthalten ist. Die beiden Grundlagen werden daher durch ihre Verwandschaftskraft auf die beiden Säuern wirken. Aber wenn gleich die Verwandschaft des Kali zur Schwefelsäure gröſser ist, als die, welche es zur Salzsäure hat, so giebt doch die Verwandschaft der Salzsäure gegen das Kali, verbunden mit der Verwandschaft der Schwefelsäure gegen die Kalkerde, eine gröſsere Summe von Kräften, als die Verwandschaft der Schwefelsäure gegen Kali, verbunden mit der Verwandschaft der Salzsäure gegen Kalkerde. Hierdurch wird also eine Verwechslung der Grundlagen bestimmt, so daſs man, statt schwefelsaurem Kali und salzsaurer Kalkerde, nun schwefelsaure Kalkerde und salzsaures Kali erhält. Diese Erklärung gründet sich in jedem Fall auf die Voraussetzung, daſs die Verwandschaften beständige Kräfte, und unabhängig von der Menge und dem Grade der Sättigung sind.

2. Wenn zwei Grundlagen gemeinschaftlich auf eine Säure wirken, so theilt sich

diese, oder vielmehr, sie theilt ihre Kraft im Verhältniſs der chemischen Massen von jenen. Wenn statt einer Säure zweie vorhanden sind, und weder durch Niederschlag, noch durch Krystallisation eine Absonderung vorgeht, so wirken die Säuern, eine wie die andere, auf gleiche Art gegen die Grundlagen, im Verhältniſs der chemischen Massen derselben. War jede dieser Säuern schon vor der Mischung mit einer Grundlage verbunden, so ist nach der Mischung beider Auflösungen die Summe der gegenseitig wirkenden Kräfte zwischen den Säuern und Alkalien eben dieselbe als vor der Mischung; es bildet sich kein salzsaures Kali, und keine schwefelsaure Kalkerde, sondern man hat bloſs eine Verbindung von Kali, Kalkerde, Schwefelsäure und Salzsäure, und diese verbinden sich in demselben Grade der Sättigung als vor der Mischung. Daher kommt es, daſs wenn man zwei Salze mischt, die durch den Wechsel der Grundlagen zwei Verbindungen von ganz andern Verhältnissen hervorbringen würden, man dennoch, wie Guyton sehr richtig bemerkt hat, weder Spuren von saurer, noch von alkalischer Reagenz wahrnimmt, die sich nothwendig

zeigen müſsten, wenn ein Wechsel der Grundlagen vorgegangen wäre.

Ich finde hier verschiedene Bemerkungen nöthig.

a) Was Berthollet hier behauptet, „daſs bei der Mischung zweier Salze, im Fall daſs alles flüssig bleibe, die Summe der anziehenden Kräfte zwischen den Säuren und Grundlagen vor und nach der Mischung gleich bleibe," ist vielleicht auf den ersten Blick paradox; zeigt sich aber bei genauerer Ueberlegung als ganz richtig. Es mögen *A* und *B* die Säuern, *a* und *b* die mit ihnen respectiv verbundenen Grundlagen seyn. Mischt man die Salze *Aa* und *Bb*, so wird die Kraft von *A*, welche vorher bloſs auf *a* gerichtet war, jetzt auf *a* und *b* im Verhältniſs der chemischen Massen von *a* und *b* vertheilt. Eben das geschieht mit der Kraft von *B*. Die Kräfte werden also nur anders vertheilt bleiben, aber in der Summe unverändert.

b) Wenn Berthollet behauptet, daſs man unter eben den Umständen gar nicht sagen könne, man habe in der Mischung das Salz *Aa*, oder *Bb*, oder *Ab*, oder *Ba*, sondern bloſs man habe *A*, *a*, *B* und *b*, in einer einzigen homogenen Mischung; so scheint dieſs zwar natürlich und nothwendig aus dem Begriff einer vollkommenen Gleichartigkeit zu folgen. Allein es giebt Thatsachen, die doch mit dieser Vorstellung nicht wohl vereinbar scheinen. Wenn man zu einer salpetersauren Kupferauflösung, eine Auflösung von Kochsalz gieſst, so geht die blaue Farbe der ersten Auflösung, bald in die grüne Farbe über, die der salzsauren Kupferauflösung eigen ist. Es hat also den Anschein, als ob das Kupferoxyd ohngeachtet der völligen Gleichartigkeit der Flüssigkeit, doch mit der Salzsäure in eine nähere Verbindung getreten wäre. Ueberhaupt scheinen zwischen

verwandten Stoffen eigene innere Verbindungen möglich zu seyn, die von einer vollkommen homogenen Mischung noch verschieden sind, und vielleicht nie auf ganz deutliche Begriffe werden gebracht werden können. Sauerstoffgas und Wasserstoffgas in gehörigem Verhältnifs gemischt, constituiren ohne Zweifel eine ganz homogene Flüssigkeit, die aber dennoch himmelweit von dem Wasser verschieden ist, worein sie sich bei hinlänglich erhöhter Temperatur verwandelt. Eine ähnliche Bewandnifs hat es mit den Verbindungen des Sauerstoffs und Stickstoffs, desgleichen des Stickstoffs und Wasserstoffs. Der organischen Mischungen will ich gar nicht erwähnen, die offenbar etwas ganz anderes sind, als die chemischen Verbindungen eben derselben, und in eben den Verhältnissen genommenen Bestandtheile. Daher scheint es mir nicht undenkbar, dafs in einer vollkommen homogenen Mischung zweier Salze, dennoch gewisse Bestandtheile in einer besondern Art einer innigern Verbindung seyn können, als andere darin enthaltene Bestandtheile.

c) Die am Ende des §. beiläufig gemachte Bemerkung, dafs die Mischnngen neutraler Verbindungen, nie einen Ueberschufs des einen oder des andern Bestandtheils zeigen, ist eine wichtige Thatsache, für die Theorie der chemischen Erscheinungen. Da aber Berthollet am Ende der ersten Fortsetzung die Sache genauer als es hier geschehen ist erwähnt, so verspare ich die darüber nöthigen Bemerkungen auf die angeführte Stelle.

3. Den Wechsel der Grundlagen hat man blofs aus den Erscheinungen des Niederschlags und der Krystallisation geschlossen. Aber man hat diese Erscheinungen aus einer falschen Ursache abgeleitet.

Wir haben gesehen (Abs. 5.), daſs die Cohaesionskraft die Abscheidungen hervorbringt, welche bei der Wahlverwandschaft durch Niederschlag und Krystallisation statt haben. Eben dieselbe Kraft ist es, welche eben dieselbe Wirkung auch bei der zusammengesetzten Verwandschaft hervorbringt. Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Kali, und salzsaurer Kalkerde mischt, und es ist die Menge des vorhandenen Wassers nicht zu groſs, so wird bei der Kalkerde in Berührung mit der Schwefelsäure (§. 1.) eine viel stärkere Cohaesionskraft wirksam, als bei dem Kali. Dieſs ist also eine neue Kraft, welche zu denen die vorhanden waren hinzukommt; sie ist es, wodurch die Schwefelsäure und Kalkerde zur Verbindung, und zugleich zur Fällung bestimmt werden.

4. Man durchlaufe alle bekannte Zersetzungen, welche man der zusammengesetzten Verwandschaft zuschreibt, und man wird sehen, daſs die Erscheinungen, welche man einem Ueberschuſs gewisser Verwandschaftskräfte über die entgegengesetzten zuschreibt, allezeit von solchen Stoffen herrühren, wel-

che die Eigenschaft haben, entweder einen Niederschlag, oder ein Salz, das sich durch Krystallisation absondern läſst, zu bilden. Daher kann man aus dem Grade der Auflösbarkeit der Salze die sich in einer Flüssigkeit bilden können, die Ordnung bestimmen, nach welcher Bergman und andere Chemiker die Verwandschaftskräfte in Tabellen vorzustellen unternommen haben: denn sie legen jederzeit denen beiden Stoffen die stärkere Verwandschaft bei, welche eine in Beziehung auf die Quantität des Auflösungsmittels unauflöslichere Verbindung machen.

Die Kalkerde, die Talkerde, der Baryt, die Strontianerde, bilden mit der Kohlensäure unauflösliche Salze. Alle auflösliche Verbindungen dieser Erden, müssen daher, wenn man sie mit kohlensauren Laugensalzen mischt, eine wechselseitige Zersetzung erleiden, deren Resultat der Niederschlag der kohlensauren Verbindungen dieser Erden ist.

Der Baryt bildet mit der Schwefelsäure ein unauflösliches Salz. So oft daher irgend ein schwefelsaures Salz mit einem andern, dessen Grundlage Baryt ist, gemischt wird,

so oft muſs sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bilden.

Da die Kalkerde mit der Schwefelsäure eine Verbindung von geringer Auflöslichkeit, die sich in groſser Menge niederschlägt, macht, so vertauscht auch sie sich gegen alle Grundlagen schwefelsaurer auflöslicher Salze, bis zu dem Punkt wo die Fällung wegen der Auflöslichkeit der schwefelsauren Kalkerde aufhört. Und da die schwefelsaure Kalkerde auflöslicher ist als der schwefelsaure Baryt, so müssen alle auflöslichern Salze die Schwererde zur Grundlage haben, die schwefelsaure Kalkerde zersetzen.

Silberoxyd bildet mit der Salzsäure ein unauflösliches Salz. Wird also irgend ein auflösliches Silbersalz, mit einem auflöslichen salzsaurem Salze gemischt, so muſs sich salzsaures Silber niederschlagen. Quecksilber das nicht zu stark oxydirt ist, verhält sich eben so.

Da salzsaures Blei wenig auflöslich ist, so bringen die auflöslichen Salze welche das Blei mit andern Säuern bildet, mit auflöslichen salzsauren Salzen einen Niederschlag

hervor. Da aber das Bleioxyd mit der Schwefelsäure ein unauflösliches Salz bildet, so bringt die Auflösung des salzsauren Bleis einen Niederschlag von schwefelsaurem Blei hervor, wenn man sie mit auflösbaren schwefelsauren Salzen vermischt.

5. Dampft man daher eine wäſsrige Flüssigkeit ab, in welcher sich mehrere Salze aufgelöst befinden, so sondern sie sich nach der Folge ihrer Auflösbarkeit ab; und dieſs ist das Gesetz nach welchem sich die Vertauschungen der Grundlagen, die geschehen können, voraus beurtheilen lassen.

Da sich aber die Auflösbarkeit der Salze mit der Temperatur verändert, so ist dieser Umstand bei dergleichen Beurtheilungen in Erwägung zu ziehen. Wenn man salpetersaures Kali, mit salzsaurem Natron mischt, so krystallisirt das erstere bei einer niedrigen Temperatur; durch Abdampfung hingegen scheidet sich salzsaures Natron ab. Es geschieht also kein Wechsel der Grundlagen; denn salpetersaures Natron ist in der Kälte etwas auflösbarer als salpetersaures Kali, und auf der andern Seite ist umgekehrt salzsau-

res Kali in der Wärme etwas auflösbarer als salzsaures Natron.

6. Was ich hier erörtert habe, ist bloſs die Hauptwirkung einer Cohaesionskraft, die stark genug ist, alle Wirkungen der entgegenstehenden Kräfte unmerklich zu machen. Ist aber keiner von allen Verbindungen, welche sich bilden können, eine beträchtliche Cohaesionskraft eigen, so muſs die gegenseitige Einwirkung der flüssig bleibenden Stoffe, die Wirkung des Auflösungsmittels, und die Aenderung welche durch Krystallisation einer sich absondernden Verbindung in dem Verhältniſs der Quantitäten entsteht, sehr mannigfaltige Erscheinungen hervorbringen. Die Versuche welche ich hierüber angefangen habe, werden in kurzem Licht über diese Sache verbreiten *).

7. Ein anderer Umstand welcher die Wirkung zusammengesetzter Verwandschaften modificiren kann, ist die Entstehung eines dreifachen Salzes, welches sich niederschlägt.

*) Man vergleiche die erste Fortsetzung dieser Abhandlung. F.

Kennt man indessen den Grad der Auflöslichkeit einer solchen Verbindung, so kann man die Zersetzung welche statt haben muſs, voraus beurtheilen. Eben diese Betrachtung findet auch bei den *Wahlverwandschaften* ihre Anwendung.

8. Bisweilen bildet sich ein Niederschlag durch Vermischung zweier salzigen Stoffe die einerlei Säure enthalten; z. B. wenn man salzsaure Bittererde, und salzsaure Kalkerde vermischt. Es ist wahrscheinlich, daſs sich in diesem Fall zwei Verbindungen bilden, die eine aus einem Ueberschuſs der Säure und einem kleinen Theil der beiden Grundlagen, die andere aus dem gröſsern Theil der Grundlagen und einem kleinern der Säure.

Dieser Erfolg ist dem ähnlich, den wir oben, Abs. 9. §. 3. gesehen haben; aber hier ist es die gegenseitige Verwandschaft der beiden Grundlagen selbst, was die Fällung bestimmt.

9. Wir haben (Abs. 7.) gesehn, daſs die Wärme Verbindungen schwächt, indem sie die Flüchtigkeit der Stoffe vermehrt. Diese

Kraft ist nicht weniger bei zusammengesetzten, als bei Wahlverwandschaften wirksam. Es ist diefs eine Kraft, die zu den übrigen wirkenden Kräften hinzukommt, und welche Vereinigung und Trennung solcher Stoffe bewirkt, welche geneigt sind eine flüchtige Verbindung zu bilden.

Will man daher voraus beurtheilen was geschehen werde, wenn man zwei Salze der Wirkung der Wärme aussetzt, so hat man blofs zu untersuchen, ob eine der beiden Grundlagen und eine der beiden Säuern eine gröfsere Flüchtigkeit, als die andere Säure und die andere Grundlage haben. Dann ist man versichert, dafs sich bei Anwendung eines zureichenden Wärmegrads die Verbindung der flüchtigen Säure und Grundlage bilden, und entweichen, die Feuerbeständigere Grundlage und Säure aber gleichfalls sich verbinden, und zurückbleiben werden. Unter den Grundlagen bieten das Ammonium, und das Quecksilberoxyd, unter den Säuern, die Kohlensäure und die Salzsäure vielerlei Anwendungen dieser Wahrheit dar.

10. Die Efflorescenz muſs auch in Betrachtung gezogen werden, als eine Kraft welche bei zusammengesetzten Verwandschaften die Entstehung einer Verbindung, welche diese Eigenschaft besitzt, bestimmen kann. Dieser Kraft ist die Bildung des Natron, in den Niederungen der Natron-Seen, und an andern Orten, wo ähnliche Umstände zusammentreffen, zuzuschreiben.

Die Beobachtungen, welche ich dem (egyptischen) Institut vorgelegt habe, und die als eine Fortsetzung der interessanten Beschreibung der Natron-Seen, welche wir dem General Andreossi verdanken, anzusehen sind, beweisen, daſs folgende Umstände zur Bildung des Natron nothwendig sind: 1) ein Sand der viel kohlensaure Kalkerde enthält; 2) Feuchtigkeit; 3) die Gegenwart von salzsaurem Natron. Auch habe ich bemerkt, daſs die Stengel vom Schilfrohr diese Production sehr begünstigen. Ich habe mich anheischig gemacht die Entstehung des kohlensauren Natron aus diesen Umständen zu erklären; und ich werde jetzt den Versuch dazu machen.

Man kann den kalkhaltigen Sand, der mit einer beständigen Feuchtigkeit getränkt ist, als eine Auflösung von salzsaurem Natron ansehn, die mit kohlensaurem Kalk in Gegenwirkung gesetzt ist. Aus dem, was im vierten Abschnitt gesagt worden, ergiebt sich, dafs durch die Unauflöslichkeit die gegenseitige Einwirkung eines festen und eines flüssigen Stoffs auf einander zwar geschwächt, aber nicht vernichtet wird. In unserm Fall steht daher dieser Einwirkung die Unauflöslichkeit des kohlensauren Kalks, die aber nicht absolut ist, entgegen. Es mufs sich also eine Auflösung eines geringen Theils von kohlensaurer Kalkerde bilden; woraus folgt (§. 1. und 2.), dafs die Bestandtheile der kohlensauren Kalkerde, und des Salzsauren Natron eine gegenseitige Einwirkung auf einander ausüben werden; und hierin liegt der Grund, warum die Gegenwart der kohlensauren Kalkerde eine nothwendige Bedingung zur Entstehung des kohlensauren Natron ist *).

*) Die Auflösung des kohlensauren Kalks durch salzsaures Kali, und schwefelsaures Kali, welche unzweifelhaft eben so wie salzsaures Natron wirken, ist durch einen directen

Man muſs also die Feuchtigkeit des kalkhaltigen Sandes, worin sich das kohlensaure Natron bildet, als eine Auflösung von salzsaurem Natron, und einem kleinen Theil kohlensaurer Kalkerde ansehen. Das Natron befindet sich also in Berührung mit Kohlensäure, und die Efflorescenz welche dem kohlensauren Natron eigen ist, muſs als

Versuch erwiesen, den wir Guyton verdanken. (Man sehe die fr. Ueb. von Scheele'ns Abh. Mem. de Scheele part. II. Note zu pag. 18.). „Wenn man eine Auflösung „von schwefelsaurem Kali, salzsaurem Kali, etc. zu Kalk„wasser goſs, welches durch kohlensaures Wasser mil„chicht geworden war, so verschwand auf der Stelle der „Niederschlag. Auch entstand kein erdiger Niederschlag, „wenn man kohlensaures Wasser, zu einer Mischung „goſs, die aus Kalkwasser, und der Auflösung dieser Neu„tralsalze bestandt. Die Flüssigkeit enthielt dann immer „freies Laugensalz.“ Guyton bestreitet Scheele'ns Meinung, der keine Zersetzung bei salzsaurem und schwefelsaurem Kali, sondern bloſs bei Salzen, die Natron zur Grundlage haben, wahrgenommen hatte.

Die Verschiedenheit in der Meinung dieser beiden berühmten Chemiker rührt daher, daſs der eine die Zersetzung durch Efflorescenz, welche bloſs bei Salzen deren Grundlage Natron ist, statt haben kann (Abs. 8.), erwiesen hatte; der andere aber sie in einer Flüssigkeit beobachtet hatte, in welchem letztern Fall sie aber viel beschränkter ist. (Anm. des Originals.)

als eine neue Kraft betrachtet werden, welche diese Verbindung abzusondern strebt. In der That, wenn sich in dem mit salzsaurer Kalkerde angeschwängerten Bezirk Rohrstängel finden, welche die Efflorescenz begünstigen, so häuft sich das kohlensaure Natron rings um diese Stängel an; ja öfters bildet es sich gar nicht, wo diese fehlen, wofern die übrigen Umstände, z. B. eine sehr thonige Beschaffenheit des Bodens, dieser Production ungünstig sind; so daſs man oft in einem kleinen Abstande nichts als salzsaures Natron findet.

Ich habe diese Erklärung zu bewähren gesucht. In einem Kasten der in einem Garten des Instituts aufgestellt war, würde kohlensaurer Kalk und Kieselsand gemengt, beides wohl gewaschen. Hierzu würde eine gewisse Menge salzsaures Natron gebracht, und eine Vertiefung gemacht, um nach und nach Wasser zuzusetzen, und die nöthige Feuchtigkeit zu unterhalten. Es bildete sich auf der Oberfläche eine Rinde von salzsaurem Natron, welches schon jetzt die Farbe des Fernabucpapiers, wie ein Laugensalz, sehr verändert: aber es ist nicht zu erwarten, daſs man eine in die Augen fallende Efflorescenz

eher als nach Verlauf einer langen Zeit erhalten werde.

11. Die vorhergehenden Betrachtungen zeigen, daſs der einzige Unterschied zwischen zusammengesetzten Verwandschaften, und Wahlverwandschaften darin besteht, daſs man bei jenen Stoffe in Wirksamkeit setzt, welche sich ungefähr in einem gleichen Grad der Sättigung befinden, bei dieser hingegen befindet sich ein Stoff (oder auch mehrere) der noch gar nicht gesättigt ist. Daher entsteht im ersten Fall kein veränderter Grad der Sättigung, als in so fern sich Verbindungen absondern können. Im letztern Fall hingegen setzt sich die Wirksamkeit eines noch nicht gesättigten Stoffs, mit den schon gesättigten Stoffen in ein Gleichgewicht. Daraus folgt, daſs die Cohaesionskraft und Elasticität, bei zusammengesetzten Verwandschaften, ihre Wirksamkeit vollstänger äuſsern, als bei Wahlverwandschaften.

Dreizehnter Abschnitt.

Von der Fällung metallischer Auflösungen durch andere Metalle.

1. Wenn man die Metalle durch Stoffe fällt, welche ihnen keinen Sauerstoff entziehn, so behalten die Niederschläge einen Theil der Säure an sich, und bisweilen auch einen Theil des Fällungsmittels.

Man hat ein auffallendes Beispiel der Theilung die unter diesen Umständen statt findet, an der Fällung des oxygenirten salzsauren Quecksilbers durch die fixen Alkalien, durch Ammonium, und Kalkerde. Setzt man den Niederschlag einer hinreichenden Wärme aus, so reducirt sich, nach Beschaf-

fenheit des Niederschlags, eine gröſsere oder geringere Menge des Quecksilbers; ein anderer Theil sublimirt sich, und bildet salzsaures Quecksilber; nicht als ob die Salzsäure sich bloſs mit einem Theil des Niederschlags verbunden gehabt hätte, wie ich ehemals glaubte (Mém. de l'Acad. 1780.), sondern, weil die ausdehnende Kraft der Wärme, und die Verwandschaftskraft der Salzsäure, sich gleichsam in das Quecksilberoxyd theilen. Untersucht man den durch Ammonium gemachten Niederschlag, so zeigt sich, daſs er Ammonium enthält. Der Niederschlag der salzsauren Eisenauflösung durch Kali, enthält Kali. Man könnte dergleichen Thatsachen sehr viele aufstellen.

Wir sind daher berechtigt, die Bemerkungen welche wir über die Fällung solcher Stoffe gemacht haben, die ihre Auflöslichkeit verlieren, auch auf die metallischen Niederschläge anzuwenden, welche, nach Beschaffenheit aller der Umstände die während der successiven Fällung einen Einfluſs auf die in Wirksamkeit gesetzten Kräfte haben können, sehr verschieden ausfallen, und wel-

che eine besondere Untersuchung in einer eigenen Abhandlung verdienen *).

Wenn sich aber die Metalle gegenseitig aus ihren Auflösungen niederschlagen, so mischt sich meistens ihre respective Verwandschaft zum Sauerstoff ins Spiel, und der Niederschlag befindet sich zuweilen im metallischen Zustand. Verbände sich nicht irgend eine andere Kraft, mit der Verwandschaft des fällenden Metalls zum Sauerstoff, so müſste sich, nach den Grundsätzen die in dieser Abhandlung festgesetzt worden, der Sauerstoff allezeit zwischen den beiden Metallen, die in Gegenwirkung begriffen sind, theilen, im Verhältniſs der Kraft die sie gegen ihn ausüben. Wir müssen daher zu erforschen suchen, was für eine Kraft es seyn möchte, durch welche der Niederschlag bestimmt wird im metallischen Zustand zu fallen.

2. Die Verwandschaft des Quecksilbers, des Goldes und des Silbers, gegen den Sauerstoff ist sehr schwach. Die gegenseitige

*) Man vergleiche die zweite Fortsetzung dieser Abhandlung. F.

Verwandschaft welche die Theilchen im geschmolzenen Zustand, also beim Quecksilber schon in der Temperatur der Atmosphäre behalten, ist hinreichend ihre Verbindung mit dem gasförmigen Sauerstoff zu verhindern. Aber die Wärme vermindert die gegenseitige Verwandschaft der Quecksilbertheilchen so sehr, daſs eine Vereinigung mit dem Sauerstoff möglich wird: ein höherer Grad von Wärme ist hinreichend den Unterschied zwischen der Ausdehnung des Quecksilbers und Sauerstoffs so zu vergröſsern, daſs wieder eine Scheidung erfolgt. Die Wirkung der Wärme ist also anfänglich mehr vortheilhaft dadurch, daſs sie die gegenseitige Verwandschaft der Theilchen vermindert, als nachtheilig dadurch, daſs sie das Quecksilber und den Sauerstoff in verschiedene Grade der Ausdehnung versetzt; aber zuletzt vermehrt sie diesen Unterschied so stark, daſs die Verbindung wieder unmöglich wird.

Wenn die Cohaesionskraft im Quecksilber hinreichend ist die Oxydation zu verhindern, so kann eben diese Kraft in Verbindung mit einem andern Metall welches

geradezu auf den Sauerstoff wirkt, die Desoxydation befördern. Diese Kraft ist der ähnlich, durch welche Krystallisation und Niederschlag bewirkt wird (Abs. 5.).

3. Die Theile eines Metalls haben nicht nur unter einander, sondern auch gegen andere Metalle eine gegenseitige Verwandschaft; daher die Amalgame und Legierungen. Man darf Kupfer nur mit Quecksilber in Berührung bringen, um eine Verbindung beider Metalle zu bewirken. Wenn demnach ein Metall auf eine metallische Auflösung wirkt, so kann ein Theil des Metalls auf den Sauerstoff, und auf die Säure wirken, indeſs der andere sich mit dem Metall der Auflösung zu verbinden strebt. Wir werden also bei der Untersuchung über die metallischen Fällungen des Quecksilbers, des Silbers, des Goldes und des Kupfers, den Einfluſs zweier Kräfte erwägen müssen, nämlich der gegenseitigen Verwandschaft zwischen den Theilen eines Metalls, und der Verwandschaft eines Metalls gegen das andere.

4. Wenn man einen Streifen Kupferblech in eine salpetersaure oder salzsaure

Quecksilberauflösung taucht, so wird das Kupfer augenblicklich weiſs; das Quecksilber wird reducirt, verbindet sich aber mit dem Kupfer.

Wenn man, statt des Kupfers, einen polirten Streifen von Eisenblech in eben die Auflösungen taucht, so vergehen mehrere Stunden, ehe sich die Flüssigkeit trübt, und man einen Niederschlag bemerkt. Endlich bildet sich ein Niederschlag; aber dieser Niederschlag ist, besonders bei der salzsauren Auflösung, zum Theil im oxydirten Zustand, und enthält sehr wahrscheinlich einen Antheil Säure.

Wäre die Verwandschaft eines Metalls gegen den Sauerstoff die einzige Ursache, warum es ein anderes niederschlägt, so müſste das Eisen weit mehr Wirksamkeit als das Kupfer zeigen; denn bekanntlich hat es eine viel stärkere Verwandschaft zum Sauerstoff, und doch ist seine Wirkung langsam, schwierig, unvollständig, die Wirkung des Kupfers hingegen, augenblicklich. Aus der Art, wie Kupferoxyd und Eisenoxyd die unzersetzbaren Säuern festhalten, wenn man sie der Einwirkung der Wärme aus-

setzt, läſst sich abnehmen, daſs der Unterschied in der Verwandschaft dieser Metalle gegen diese Säuern nur sehr gering seyn kann. Ohne Zweifel trägt daher die Verwandschaft des Kupfers gegen das Quecksilber, mit welchem es sich wirklich verbindet, viel zur Fällung des letztern in metallischem Zustand bei. Aber die gegenseitige Verwandschaft der Quecksilbertheile kann allein in dem Versuch mit Eisen, obgleich mit Schwierigkeit, die Reduction des ersten Metalls bewirken. Ein Theil schlägt sich aber auch als Oxyd nieder, und hält wahrscheinlich einen Antheil Säure an sich. Dieser Erfolg würde durchaus statt finden, wenn bloſs die Verwandschaft des Eisens zum Sauerstoff wirksam wäre. Der metallisch niedergeschlagene Theil aber tritt in keine Verbindung mit dem Eisen.

5. Wenn man eine Silberauflösung durch Kupfer fället, so besteht der metallische Niederschlag, welcher sich bildet, nicht aus reinem Silber, sondern ist eine Verbindung von Silber mit einem kleinen Antheil Kupfer. Dieſs Kupfer kann es nicht unmittelbar von dem eingetauchten Blech genommen haben;

sondern es muſs sich mit ihm aus der Auflösung selbst niedergeschlagen haben. Hier hat die Verwandschaft beider Metalle ihre Desoxydation bestimmt. Durch Hülfe dieser Kraft bilden sich, wie öfters auch unter andern Umständen, zwei Verbindungen: die eine zwischen der Säure und dem Kupferoxyd; die andere zwischen dem Silber und einem Theil Kupfer. Die Wirkung der Säure auf das Kupferoxyd, und des Silbers auf das Kupfer, setzen sich ins Gleichgewicht.

6. Taucht man einen Kupferstreifen in eine Goldauflösung, so zeigt eben so das Gold, welches sich niederschlägt, durch seine erhöhte Farbe, daſs es mit Kupfer verbunden sey, und die Auflösung enthält nur eine kleine Menge des Kupfers, welches sie dem Kupferblech entzogen hat.

Wenn man ein Eisenblech in die Goldauflösung taucht, so reiſst das Gold welches sich niederschlägt, vielleicht einen Theil des Eisens mit sich. Wenigstens wird es durch die Verwandschaft des Eisens, längs der Oberfläche mit der es sich verbindet, zum Niederschlag bestimmt. Denn die Vergoltung

ist eine Verbindung der beiden Metalle längs der Oberfläche, wo sie in Berührung sind. Hat sich der erste Ueberzug gebildet, so kann die Fällung durch die bloſse Cohaesionskraft des Goldes fortdauern.

7. Was ich hier vorgetragen habe, bewährt sich bei der Fällung des Kupfers durch Eisen. Denn zersetzt man eine Kupferauflösung durch einen Streifen Eisen, und nimmt die Kupferschicht, die sich daran angesetzt hat, ab, so zeigt die braune Farbe der innern Fläche, daſs das Kupfer hier nicht ganz rein, sondern eisenhaltig ist. Nach der Entstehung dieser ersten Schicht geht die Fällung des Kupfers fort, indem es sich erst an diese, und dann an die übrigen nach einander entstehenden Schichten anlegt. Der Anfang der Wirkung ist also der Verwandschaft des Eisens, der Fortgang der Verwandschaft der Kupfertheile selbst zuzuschreiben.

8. Der Phosphor schlägt mehrere metallische Auflösungen nieder, wie Sage und Bullion gezeigt haben *). Ob er gleich eine

*) Journal de physique, année 1781. (A. d. Orig.)

starke Verwandschaft zum Sauerstoff hat, so muſs man doch das, was über die Fällung durch Metalle gesagt worden, auch auf seine Wirkung anwenden.

Pelletier hat bewiesen, daſs der Phosphor die Eigenschaft besitzt si 1 mit den Metallen zu verbinden. Es kann daher ein Theil des in Wirksamkeit gesetzten Phosphors sich mit dem Sauerstoff verbinden, während der andere eben so auf das Metall wirkt.

Unter den metallischen Auflösungen giebt es einige auf welche der Phosphor nicht wirkt. Bei andern fället er das Metall als Oxyd, welches ohne Zweifel einen Theil von der Säure der Auflösung, oder von der entstandenen Phosphorsäure an sich hält. Bei andern endlich reducirt er das Metall. Diese sind Gold, Silber, Kupfer und Quecksilber.

Aus den über diese Fällung gemachten Bemerkungen läſst sich schlieſsen, daſs Kupfer und Silber, indem sie sich niederschlagen, sich mit einem kleinen Theil Phosphor verbinden. Um zwölf Gran Silber niederzuschlagen, wurden drei Gran Phosphor verzehrt. Man erhielt aber durch Abdampfung

kaum drei Gran Phosphorsäure in einem dicken gallertartigen Zustand. Soviel Phosphorsäure zu erzeugen, konnte nicht mehr als ein Gran Phosphor verwendet seyn. Es mufsten sich also mehr als zwei Gran Phosphor mit dem Silber verbunden haben.

Vom Quecksilber wird nur ein Theil reducirt, das übrige bleibt im oxydirten Zustand und verbindet sich mit der Phosphorsäure. Die Cohaesionskraft ist in diesem Fall schwach *), und bringt keine Verbindung mit dem Phosphor hervor. Die Wirkung bleibt unvollständig, wie oben bei der Anwendung des Eisens (§. 4.).

Obgleich das Gold nur eine schwache Verwandschaft zum Sauerstoff, und besonders eine weit schwächere als das Kupfer, hat, so geht doch seine Fällung durch Phosphor nicht wohl von statten, und ein Theil fällt als Oxyd nieder. Der Grund liegt ohne Zweifel darin, dafs es wenig Neigung hat, sich mit dem Phosphor zu verbinden; da hingegen beim Kupfer die Verwandschaft zum Phosphor die Kraft ist, welche die Fällung bewirkt.

*) D. i. die Anziehung des Quecksilbers und Phosphors. F.

Einige der vorgetragenen Bemerkungen bedürfen zu ihrer gänzlichen Bewährung genau wiederholter Versuche. Aber alle Umstände scheinen es mir außer Zweifel zu setzen, daß die metallischen Niederschläge durch die Cohaesionskraft, welche die Theilchen eines Metalls wieder zu vereinigen strebt, und durch die gegenseitige Verwandschaft einiger Metalle, bewirkt werden. Der Erfolg ist daher schneller oder langsamer, vollständiger oder unvollständiger, nach Verhältniß der Stärke, mit der diese Kräfte wirken können *).

*) Fabroni hat sehr interessante Beobachtungen über die Wirkung der Metalle auf einauder bekannt gemacht. Journal de physique, brumaire an. 8. (A. d. Orig.).

Vierzehnter Abschnitt.

Von der abgeleiteten Verwandschaft *).

Vorerinnerung. Die grofse Veränderung, welche bei chemischen Mischungen mit den Bestandtheilen der Mischung vorgeht, gehört zu den auffallendsten Erscheinungen in der Natur. In den meisten Fällen entsteht, durch die chemische Verbindung zweier Stoffe, ein ganz neues Naturwesen, was nicht nur auf alle unsere Sinnen ganz anders wirkt, als seine Bestandtheile, sondern sich auch gegen alle übrigen Körper ganz anders verhält, und mit ganz neuen Eigenschaften und Kräften begabt ist. Diese Erscheinung gehört zu den unerklärtesten in der Naturlehre: denn wenn uns gewisse mechanische Physiker überreden wollen, dafs die Verbindung *AB* ganz andere Eigenschaften als *A* und *B* deswegen haben müsse, weil die kleinsten Theilchen von *A* dreieckig, von *B* viereckig wären, die sich bei der Vermischung so anzögen, dafs daraus Fünfecke entstünden; so wird der tiefste dabei

*) De l' affinité resultante.

verschwendete Scharfsinn nicht im Stande seyn, einer solchen Hypothese Realität zu gebeu, die jeder Hypothese gänzlich fehlt, welche etwas voraussetzt, *das auf keine denkbare Art durch Erfahrung verificirt werden kann.* Eine solche Hypothese, kann in manchen Fällen gewisse abstracte Schlüsse, durch ein Bild, anschaulicher machen, aber sie wird zum theoretischen Gebrauch ewig unfruchtbar bleiben.

Es ist daher gewiſs ein merkwürdiger Umstand bei der Bertholletischen Theorie, der einen wichtigen Grund für ihre Richtigkeit enthält, daſs sie auf eine ganz ungezwungene, und von dem Verfasser gewiſs anfänglich nicht beabsichtigte Art, einiges Licht über diese Erscheinung verbreitet; indem sie uns wenigstens zeigt, wie es zugehe, daſs die Verwandschaftskräfte eines zusammengesetzten Stoffs von den Verwandschaftskräften seiner Bestandtheile gewöhnlich so sehr verschieden sind, ob sie gleich in der That nur Resultate, nnd Modificationen derselben sind. Und da in der That alle Erscheinungen eines Körpers nichts anders als Wirkungen derjenigen Kräfte seyn können, mit welchen er mechanisch oder chemisch, mittelbar oder unmittelbar, auf die Organe der Sinnen, oder auf andere Körper wirkt, so kann man sagen, daſs Berthollets Theorie einen allgemeinverständlichen Grund von den Veränderungen sichtbar mache, welche die Körper durch die chemische Verbindung leiden.

1. Ich nenne diejenige Verwandschaft eine *abgeleitete*, deren Wirkung von mehrern Verwandschaften in einem und demselben Stoffe entspringt. Die Salpetersäure z. B. besteht aus Sauerstoff, und Stickstoff: wirkt sie nun auf Kali, so geschieht dieſs

mit

mit einer Verwandschaftskraft, die von den Verwandschaftskräften des Sauerstoffs und Stickstoffs abzuleiten ist. Auch die Wirkung des Kali ist das Resultat der Kräfte, womit es auf jeden Bestandtheil der Salpetersäure wirkt.

2. Zwischen jeden zwei Körpern, die sich auf dem Erdboden finden, hat eine gewisse Verwandschaft statt. Trägt man Bedenken diesen Grundsatz einzuräumen, so wird man wenigstens zugeben, daſs die Anzahl der Ausnahmen nur sehr gering seyn könne. Ich darf daher auf diese Voraussetzung Schlüsse bauen, und dasjenige was uns die Erfahrung über die Verwandschaftskräfte und ihre Modificationen gelehrt hat, auf alle Stoffe anwenden.

Sind diese Schlüsse nicht zu rasch, sind sie vermögend uns über manche Eigenschaften der Körper einen Aufschluſs, den man nicht unmittelbar durch die Erfahrung erhalten kann, zu geben, so werden die Betrachtungen, die ich in diesem Abschnitt vorzutragen habe, einiges Licht auf mehrere Erscheinungen werfen können, welche von chemischen Kräften herrühren,

die wir bis jetzt nicht gehörig bestimmen konnten.

3. Ich habe in der Erklärung der abgeleiteten Verwandschaft angenommen, daſs die Verwandschaft eines zusammengesetzten Stoffs von den Verwandschaften seiner Bestandtheile abzuleiten sey. Wir müssen nun untersuchen, was für Umstände die Grundverwandschaften *) modificiren, und was für Einfluſs sie dadurch auf die abgeleiteten Verwandschaften haben können.

4. Die chemische Wirksamkeit wird geschwächt, in dem Maaſse, wie die Sättigung zunimmt (II. 10.).

Man muſs hieraus schlieſsen, daſs die abgeleitete Verwandschaft eine viel schwächere Kraft seyn müsse, als die Grundverwandschaften von denen sie abstammt: denn diese haben schon den Anfang einer Sättigung erlitten. Doch können andere Umstände, die Wirksamkeit der abgeleiteten Verwand-

*) Les affinités élémentaires, d. h. Verwandschaften der einfachen, oder zusammengesetzten Bestandtheile eines Stoffs. F.

schaft vergröſsern, oder auch die Schwächung welche von der Sättigung herrührt, vermehren.

5. Wenn einer der Stoffe die sich verbinden, aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, so erlangt er dadurch die Vortheile, welche die Auflösungsmittel gewähren, und seine Verwandschaftskraft, welche durch die Festigkeit gebunden war, wird thätig, so daſs die abgeleitete Verwandschaft beträchtlich wirksamer werden kann, als es die Grundverwandschaften zu seyn schienen.

Löset man z. B. Schwefel in Kali auf, so äuſsert das geschwefelte Kali eine starke Wirkung auf das Sauerstoffgas, wenn es durch zugesetztes Wasser flüssig ist, oder genug Feuchtigkeit aus der Luft anzieht: denn es verliert hierdurch seine Cohaesionskraft eben so, als wenn es durch den Wärmestoff flüssig geworden wäre; auch kann alsdann das Kali auf den Sauerstoff wirken, obgleich seine Wirkung viel schwächer seyn mag, als die des Schwefels, indem sie allein nicht vermögend ist die Elasticität des Sauerstoffgases zu überwältigen. Die Wirksamkeit des Schwefels ist allerdings geschwächt,

durch die ganze Kraftäuſserung, die er auf das Kali und das zum Auflösungsmittel dienende Wasser wendet: aber er gewinnt mehr durch die Flüssigkeit die er erhält, als er durch diese Sättigung verliert. Genau zu reden, wirken alle Stoffe deren Festigkeit durch ein Auflösungsmittel überwältigt ist, durch abgeleitete Verwandschaft.

6. Umstände welche den vorigen entgegengesetzt sind, bringen auch einen entgegengesetzten Erfolg hervor. Wenn Stoffe durch die Verbindung die sie eingehn fest, oder zum Krystallisiren geneigter werden, so vermehrt dieser Umstand den Verlust den sie durch die Sättigung an ihrer Kraft leiden.

Zum Beispiel: Kali und Salpetersäure haben beide die Eigenschaft sich im Weingeist aufzulösen, und dennoch ist das salpetersaure Kali im Weingeist nicht auflöslich; dieſs rührt daher, weil in der abgeleiteten Verwandschaft des salpetersauren Kali die Wirksamkeit der Grundverwandschaften, durch die Cohaesionskraft, welche dieser Verbindung eigen ist, und die mit Hülfe des Wassers ihre Krystallisation bewirkt, gebunden ist. Ein Umstand der diese Erklärung be-

stätigt ist dieser, daſs die Salze, die nicht im Wasser krystallisirbar sind, weil sie ihm nur eine schwache Cohaesionskraft entgegen setzen, überhaupt die Eigenschaft besitzen, sich im Weingeist aufzulösen, und zwar so, daſs sie darin krystallisiren können, indem die schwächere Wirksamkeit des Weingeistes, der Cohaesionskraft, von der sie nicht gänzlich entblöſst sind, nur bis auf einen gewissen Punkt widerstehen kann. Daſs sich das salpetersaure Kali bis auf einen gewissen Punkt im Wasser auflöst, rührt daher, weil die Auflöslichkeit des Kali sowohl als der Salpetersäure im Wasser gröſser ist, als ihre Auflöslichkeit durch Weingeist.

7. Die Stoffe wirken im Verhältniſs der Menge, welche innerhalb des Wirkungsraums seyn kann (Abs. 4.).

Hieraus folgt, daſs die Wirksamkeit eines zusammengesetzten Stoffs viel gröſser seyn kann, als die Kraft seiner Bestandtheile, wenn die Bestandtheile, oder einer von beiden, aus dem elastischen, in den tropfbaren Zustand übergehn. Denn sie bringen alsdann in den Wirkungsraum eine gröſsere Masse, deren Wirksamkeit den Verlust wel-

chen sie durch Sättigung leiden, weit übersteigen kann.

So kann das Kali den Widerstand der Elasticität des Sauerstoffgases, und Stickgases nicht überwältigen; aber wenn diese beiden Stoffe sich verbunden haben, und die tropfbare Salpetersäure bilden, so wirken sie in weit gröſserer Menge auf das Kali, als in dem gasförmigen Zustand möglich war. Ist also gleich ihre Wirksamkeit durch den Anfang einer Sättigung geschwächt, so wird sie doch durch den gedachten Umstand weit beträchtlicher, als sie seyn könnte, wenn sich Sauerstoff und Stickstoff im gasförmigen Zustand befänden.

8. Die Verwandschaftskraft eines Stoffs, der mit einem zusammengesetzten Stoff in Verbindung tritt, vereinigt sich mit den Grundverwandschaften desselben, um die eingegangene Verbindung gegen die Einwirkung anderer Stoffe zu schützen. So entzieht zwar z. B. das Eisen dem Stickstoff leicht Sauerstoff, oder vielmehr, es theilt ihn zwischen sich und dem Stickstoff: ist aber die Salpetersäure mit Kali verbunden, so ist das Eisen nicht mehr im Stande den

Sauerstoff bei der gewöhnlichen Temperatur davon zu trennen; doch wird in höherer Temperatur die Verwandschaftskraft des Kali, durch den vermehrten Unterschied der Ausdehnungskraft so geschwächt, daſs sich das Eisen mit dem Sauerstoff verbinden kann.

Aus der oxygenirten Salzsäure, wo der Sauerstoff sich nur in einem niedrigen Grad der Sättigung befindet, und wo er folglich nur schwach an die Salzsäure gebunden ist, geht derselbe leicht in andere Verbindungen über. Aber ob er sich gleich in dem oxygenirten salzsauren Kali in viel gröſserer Menge befindet, so wird er doch aus dieser Verbindung viel schwerer durch oxydirbare Stoffe ausgeschieden.

Phosphorsaure Kalkerde wird durch Kohle, selbst in einem hohen Grade der Hitze, nicht zersetzt. Befindet sie sich aber in dem gesäuerten Zustande, so kann der Theil der Phosphorsäure, den man als überschüssig über den Sättigungspunkt ansehen kann, durch Kohle zersetzt werden, weil derselbe durch keine hinlängliche Masse der Grundlage geschützt wird; und bloſs dieser Theil ist es, welcher Phosphor liefert, wenn man

sich zu seiner Zubereitung der phosphorsauren Kalkerde bedient, nachdem man sie vermittelst der Schwefelsäure in den gesäuerten Zustand versetzt hat.

9. Das Gegentheil vom vorigen findet statt, wenn man nicht einen sättigenden Stoff, welcher der abgeleiteten Verwandschaft gleichsam zum Band dienen könnte, sondern einen solchen Stoff hinzusetzt, der eine neue Verbindung zu machen, oder einen der Bestandtheile an sich zu ziehen sucht. Wenn man z. B. Schwefelsäure in ein Gemeng von Eisen und Wasser gieſst, so begünstigt diese Säure die Zersetzung des Wassers, indem sie sich mit dem Metall und mit einem gewissen Antheil des Sauerstoffs zu verbinden sucht; eine Kraft, welche sich mit der wieder die Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs gerichtete Kraft des Metalls, vereinigt.

Berthollet hatte im vorigen §. Beispiele angeführt, wo die Vereinigung zweier Bestandtheile durch Hinzukunft eines dritten Stoffs fester wurde; hier führt er ein Beispiel an, wo die Vereinigung zweier Bestandtheile (des Sauerstoffs, und Wasserstoffs im Wasser), durch Hinzukunft eines dritten Stoffs (der Schwefelsäure), loser wird. Er erklärt diese Erscheinung, aus einer Verwandschaft

der Schwefelsäure zum Sauerstoff, die man vermöge dessen, was Berthollet zu Anfang des zweisen §. dieses Abschnitts gesagt hat, als eine wahrscheinliche Hypothese einräumen kann, ob wir gleich keinen höhern Grad der Oxydation des Schwefels, als den der vollkommnen Schwefelsäure in der Erfahrung kennen. Es erfordert übrigens die Erklärung, welche hier der Verfasser zu geben sucht, selbst, daſs man sich diese Verwandschaft nur als schwach denken müsse; denn sie ist schlechterdings nicht vermögend die Bestandtheile des Wassers zu trennen, sondern äuſsert ihr Daseyn nur durch Beschleunigung und Vergröſserung der Wirkung, wenn ein Stoff hinzukommt, der, wie das Eisen, schon an und für sich die Kraft besitzt, das Wasser selbst in der gewöhnlichen Temperatur zu zersetzen.

Zieht man aber ferner noch die Einwirkung, welche nothwendig zwischen dem Eisen und der Schwefelsäure selbst statt finden muſs, in Erwägung, so erhält dadurch Berthollets scharfsinnige Erklärung, einer zwar sehr bekannten, in der That aber noch nicht genugthuend erklärten Erscheinung, noch mehr Licht, ja es scheint mir als ob sich dadurch die supponirte Verwandschaft der Schwefelsäure zum Sauerstoff des Wassers völlig rechtfertigen lieſse. Daſs das Eisen vermögend ist, der Schwefelsäure einen Antheil ihres Sauerstoffs zu entziehen, ist bekannt, obgleich die Wirkung in der gewöhnlichen Temperatur nur langsam und schwach geschieht; aber sie geht rascher vor sich, so wie durch Erhöhung der Temperatur die gebundene Elasticität des Sauerstoffs erhöht, und dadurch sein Zusammenhang mit dem Schwefel geschwächt wird. Es ist kein Grund vorhanden, warum man annehmen müſste, daſs diese Wirkung in der Gegenwart von Wasser gar nicht erfolgen sollte. Entzieht aber das Eisen auch hier der Schwefelsäure etwas Sauerstoff, so wird dadurch begreiflich, daſs diese etwas

desoxydirte Säure eine starke Anziehung zum Sauerstoff des Wassers erhalten könne.

10. Aus dem Vorhergehenden läſst sich folgern, daſs dasjenige was bei Beurtheilung der abgeleiteten Verwandschaften zusammengesetzter Stoffe in Erwägung zu ziehen ist, sich auf folgende Punkte zurückbringen läſst: 1) auf die Vortheile des tropfbaren Zustandes, in welcher Rücksicht man auf sie die Theorie der Auflösungsmittel anwenden muſs; 2) auf die Neigung gewisser Stoffe zur Festigkeit, welche entgegengesetzte Wirkungen hervorbringt, die nach den Gesetzen der Cohaesionskraft zu beurtheilen sind (V.); 3) auf die Concentrirung gasförmiger Stoffe, welche eine eigene Betrachtung erfordert, deren Resultate aber immer mit einem der beiden vorigen Punkte zusammentreffen.

Die im 7ten und 8ten §. vorgetragenen Bemerkungen lehren, daſs in zusammengesetzten Körpern, worin sich gasförmige Stoffe im concentrirten Zustand befinden, durch die Aenderung des Aggregatzustandes Verwandschaften entstehen, die man als neu ansehen kann; indem sich eine Kraft bildet, auf welche man das Entgegengesetzte von

dem, was über die Elasticität (VI.) gesagt worden, anwenden muſs.

Ein Hauptunterschied zwischen der zusammengesetzten Verwandschaft, wovon ich im 12ten Abschnitt geredet habe, und zwischen derjenigen, die aus der Zusammensetzung von Stoffen entspringt, besteht also darin; daſs bei der erstern sehr wenig Veränderungen in dem Zustand der zusammengebrachten Bestandtheile vorgehn, und daſs sie, so lange nicht Cohaesion und Elasticität ins Spiel treten, so betrachtet werden können, wie es im ersten §. des 12ten Abschnitts geschehen ist; bei zusammengesetzten Stoffen hingegen, in welchen elastische Stoffe verdichtet enthalten sind, bildet sich eine neue Kraft, welche man mit der Cohaesionskraft vergleichen kann, welche bei Vermengung mehrerer Stoffe entsteht, und welche die Verbindungen bestimmt, die in dem Gemenge entstehen können, oder die auch durch entgegengesetzte Kräfte überwältigt werden muſs.

Es giebt genug zusammengesetzte Stoffe, in welchen sich keine verdichteten elastischen Stoffe befinden; aber alle dergleichen Verbindungen zeigen auch unmittelbar

wenig chemische Wirksamkeit, also nur eine schwache abgeleitete Verwandschaft. Selbst die geschwefelten Laugensalze, äufsern ihre Kräfte nicht eher, als bis sie entweder in eine hohe Temperatur versetzt werden, in welcher der Schwefel für sich elastisch seyn würde, oder bis sie im Wasser aufgelöst werden, wo die Wirkung augenscheinlich den für sich elastischen Bestandtheilen des Wassers hauptsächlich zuzuschreiben ist. Geht man hingegen alle die Verbindungen durch, welche eine starke abgeleitete Verwandschaft zeigen, so wird man immer finden, dafs sie wenigstens einen für sich elastischen Bestandtheil im verdichtetem Zustand enthalten. Dahin gehören aufser dem Wasser besonders alle Säuern, und die Metalloxyde.

Ohne Zweifel wollte Berthollet hier nicht einen ganz allgemeinen Charakter für die abgeleitete Verwandschaft festsetzen, sondern nur zeigen, welches der Grund von den wirksamsten abgeleiteten Verwandschaften sey.

Sollte ich übrigens den Unterschied zwischen zusammengesetzter und abgeleiteter Verwandschaft allgemein bestimmen, so würde ich sagen: so lange in einer Vermischung mehrerer Stoffe noch alle einzelne Verwandschaftskräfte wirksam sind, so lange ist eine Wirkung zusammengesetzter Verwandschaften da; ist aber die Wirkung vollendet, haben alle Kräfte gewirkt, was sie unter diesen Umständen wirken konnten, sind alle die Verbindungen, welche entstehen konnten, wirklich entstanden, so heifst die Kraft die jeder einzelnen entstandenen Verbindung nach Beschaffenheit der Umstände noch übrig ist, eine abgeleitete Verwandschaft.

11. Der Wärmestoff zerstört durch Vermehrung der Elasticität die abgeleitete Verwandschaft solcher Stoffe, deren Bestand-

theile eine ungleiche Ausdehnbarkeit haben; gemäſs dem was oben (Abs. VII.) vorgetragen worden.

12. Die Erfahrung lehrt ferner, daſs, wenn auch eine abgeleitete Verwandschaft nicht hinreicht die Zersetzung des Stoffs zu verhindern, sie doch dieselbe in vielen Fällen langsam und anhaltend machen könne. Dieser langsamen Wirkung, dieser fortschreitenden Veränderung der innern Mischung, die allmälig von einer Stufe der Sättigung zur andern übergeht, muſs man den gröſsten Theil der Erscheinungen zuschreiben, die man bei der Vegetation, bei der Gährung, in der thierischen Oeconomie, und überhaupt bei solchen Stoffen wahrnimmt, welche gasförmige Stoffe im verdichteten Zustand enthalten *). Ein Gegenstand der noch vieler Aufklärung bedarf.

*) Ich habe mich bisweilen dieser Veränderungen der Mischung in den chemischen Erklärungen bedient, die ich Gelegenheit gehabt habe zu geben. Besonders ist dieses in den Vorlesnngen in der Ecole normale geschehen, wo ich die *abgeleitete* (resultante) Verwandschaft, mit dem Namen *collective* Verwandschaft bezeichnet, und sie von den *Grundverwandschaften* (aff. élémentaires) unterschieden habe. Anm. d. Orig.

Da diefs die einzige Stelle ist, wo Berthollet in seiner inhaltreichen Schrift der organischen Erscheinungen erwähnt, so sey es mir erlaubt, eine dahin gehörige Bemerkung der unbefangensten Prüfung aller Naturforscher zu empfehlen. Die französischen Chemiker scheinen noch immer geneigt, in den Erscheinungen der organisirten Natur nichts als ein verwickeltes Spiel mechanischer und chemischer Kräfte zu sehen, und mehrere achtungswürdige deutsche Naturforscher scheinen ihrem Beispiel zu folgen. Der Unterschied der organisirten, und nichtorganisirten Natur bestehe worin er wolle, so ist er doch so auffallend, dafs beide gegenwärtig nicht mehr verwechselt werden können. Es giebt zwar gewisse Erscheinungen, welche beiden Naturreichen gemein sind, aber eine weit gröfsere, eine unendliche Menge Erscheinungen sind von der Art, dafs sie dem einem oder dem andern Reiche ganz ausschliefsend zugehören; worüber die neuere Naturlehre, und besonders die Untersuchungen der französischen Chemiker so viel Licht verbreitet haben. Die eigenthümlichen Erscheinungen der organisirten Natur, betreffen theils die *Form* (Structur), theils die *Materie* (Mischnng) der organischen Stoffe, theils sind sie aber auch von einer Art, dafs sie weder zu der Form noch zu der Materie eines organischen Stoffs gerechnet werden können (leben, empfinden, denken, wollen,); denn der organische Stoff und seine Structur sind äufsere Erscheinungen, jene Erscheinungen aber sind innere, die wir blofs aus unserm eigenen Selbstbewustseyn kennen, und die mit der äufsern Form und Materie gar nichts zu thun haben. Ich will das Unmögliche einräumen, dafs man zu jeder Empfindung, zu jedem Gedanken, eine gleichzeitige Bewegung oder Mischungsveränderung in einem Organ nachweisen könne: man würde ein höchst wichtiges Naturgesetz entdeckt haben, aber man würde doch nichts weiter gefunden haben, als den äufsetn Begleiter einer innern Erscheinung, der immer

noch nicht die innere Erscheinung selbst ist. Doch ich will nicht einmal von diesen geistigen Erscheinungen reden, die offenbar einer höhern Ordnung der Dinge zugehören: ich kann dreist unsere ganze Mechanik und Chemie auffordern, uns irgend einen der Stoffe, welche sich ausschliefsend nur in organisirten Körpern finden, mit oder ohne die organische Structur, aus ihren nichtorganischen Bestandtheilen zusammenzusetzen. Kann man das nicht, und können dergleichen Stoffe durchaus nicht anders, als in einem organischen Körper, und vermittelst der organischen Functionen der Erzeugung, und Ernährung entstehen, so ist es doch wenigstens höchst wahrscheinlich, dafs bei ihrer Entstehung eine eigene höhere Art von Kräften wirksam sey. Es ist ein sehr richtiger Canon, dafs man zur Erklärung einer Erscheinung nicht zweierlei Kräfte annehmen müsse, wenn man mit einer Art ausreicht. Aber diefs ist hier nicht der Fall; und auf der andern Seite ist es ein eben so richtiger Canon, dafs man zwei Wirkungen nicht einerlei Kräften zuschreiben müsse, ehe nicht erwiesen ist, dafs sie unter gleichen Gesetzen stehen. Mehrere hierher gehörige Bemerkungen habe ich in einer Abhandlung über den Unterschied organischer und nichtorganischer Körper, zusammengestellt. Man sehe, der Naturf. Gesellsch. in Berlin neue Schriften, Band 3. S. 348.

Ist meine Ansicht der Sache richtig, so kann man nicht sagen, dafs die Erscheinungen der Vegetation, und thierischen Oeconomie nichts weiter seyn, als Wirkungen von der abgeleiteten Verwandschaft der dabei wirksamen Stoffe, ob es gleich unstreitig ist, dafs diese abgeleitete Verwandschaft zu den dabei mitwirkenden aber eine untergeordnete Rolle spielenden Kräften gehört.

13. Die abgeleitete Verwandschaft mufs immer nur als eine einzige Kraft angesehen

werden, so lange die Stoffe von denen sie herrührt, in Verbindung bleiben. Geht aber eine Zersetzung vor, so muſs man die Grundverwandschaften von denen sie abhängt, in Betrachtung ziehen. Die Zersetzung aber geschieht dem gemäſs, was ich über die Theilung eines Stoffs, im Verhältniſs der entgegengesetzten Kräfte die auf ihn wirken, vorgetragen habe.

14. Es geschieht bisweilen, daſs ein Stoff zum Theil durch abgeleitete Verwandschaft, zum Theil durch seine Grundverwandschaften wirkt. Wenn man ein Metall in Salpetersäure auflöst, so übt ein Theil dieser Säure eine abgeleitete Verwandschaft aus, ein anderer Theil wirkt durch seine Grundverwandschaften, so daſs der Sauerstoff dieses letzten Theils sich zwischen dem Metall und dem Stickstoff theilt, und daſs das Oxyd, welches sich bildet, sich in der nichtzersetzten Säure auflöst.

15. Es ergiebt sich aus dem was über die abgeleitete Verwandschaft gesagt worden, daſs man sich eine falsche Vorstellung von den Eigenschaften eines Körpers machen könne, wenn man sich, wie bisweilen ge-

sche-

schehen ist, darauf beschränkt, seine Bestandtheile auszumitteln, andere Umstände der Mischung aber aus der Acht läſst, besonders aber, ob einer oder der andere Bestandtheil eine beträchtliche Veränderung seines Aggregatzustandes erlitten habe. Der Sauerstoff hat nicht die nämliche chemische Kraft, wenn er sich in gasförmigen Zustand befindet, als wenn er in Verbindung mit Stickstoff, Wasserstoff, Kohle, Schwefel, oder einem Metall, eine abgeleitete Kraft ausübt.

So äuſsert der Sauerstoff nicht die nämliche Kraft, er hat nicht dieselbe abgeleitete Verwandschaft in der vollkommnen und unvollkommnen Schwefelsäure. Denn ob er gleich in der vollkommvnen mit einer geringern Menge Schwefel verbunden ist, so hängt er doch weit fester damit zusammen, als in der unvollkommenen, und übt in derselben eine viel stärkere chemische Kraft aus, weil er verdichteter ist *).

Man darf das Sauerstoffgas, das im Wasser aufgelöst ist, nicht mit dem verwechseln,

*) Ich habe die Wirkungen der Verdichtung in einer Abhandlung über die unvollkommene Schwefelsänre bemerklich gemacht. Annales de Chimie, année 1789.

Anm. d. Orig.

das durch seine Verbindung mit Wasserstoff das Wasser bildet. Die Verschiedenheit der Verdichtung in welcher sich beide befinden, macht daraus zwei Stoffe, die in Ansehung ihrer chemischen Kräfte sehr verschieden sind.

Man muſs also entweder alle Umstände der Mischung eines Körpers in Betrachtung ziehen, um seine Eigenschaften zu erklären, oder man muſs sich begnügen, dieselben bloſs durch Erfahrung zu bestimmen; so wie man seine Aufmerksamkeit auf alle Umstände einer chemischen Wirkung richten muſs, um daraus das Resultat derselben zu erklären, oder sich gleichfalls begnügen muſs, dasselbe nur durch Erfahrung auszumitteln.

Funfzehnter Abschnitt.

Summarische Wiederholung.

1. Man hat in vielen Fällen bemerkt, daſs die Wirksamkeit eines Stoffes um so schwächer wird, je mehr er sich dem Zustande der Sättigung nähert, und man hat sich dieser Schwächung der Kraft zur Erklärung vieler chemischen Erscheinungen bedient. Man hat geurtheilt, daſs ein Metall der Salpetersäure nur einen gewissen Theil des Sauerstoffs entziehen könne, weil, wenn das Verhältniſs desselben genug vermindert sey, der Ueberrest sehr fest mit dem Stickstoff zusammenhänge. Man hat behauptet, daſs der Wasserstoff gewissen Metalloxy-

den nur einen Theil des Sauerstoffs entziehen könne. Man hat eingesehen, daſs ein Stoff der die Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, mit der auflösenden Kraft derselben in ein Gleichgewicht komme, so daſs er nach den verschiedenen Graden der Trockenheit der Luft bald Wasser entziehe, bald wieder abtrete. Man hat erkannt, daſs der Widerstand womit sich die letzten Theile einer Verbindung, der Ausscheidung eines Stoffs, sie geschehe durch eine Verwandschaft, oder durch die Wärme, widersetzen, weit stärker sey, als zu Anfang der Zersetzung, und daſs er bisweilen so stark sey, daſs keine vollständige Zersetzung statt findet, so wie man z. B. weiſs, daſs man durch Wärme nur einen Theil Sauerstoff von dem Braunsteinoxyd trennen könne.

In allen diesen Fällen hängen also die Verbindungen, welche sich durch die Gegenwirkung chemischer Kräfte bilden, nicht bloſs von den Verwandschaftskräften, sondern auch von dem Verhältniſs der wirkenden Stoffe ab. Ich habe also bloſs das, was die Erfahrung in vielen Fällen anzunehmen zwingt, auf alle chemischen Erscheinungen

angewendet, und das was unmittelbar hieraus folgt, auseinandergesetzt.

2. Diese Folgerungen sind: daſs die Wirksamkeit der Stoffe von ihrer Verwandschaftskraft, und von der Menge die sich im Wirkungsraum befindet, abhängt; daſs die letztere ersetzen kann, was der erstern abgeht, und daſs die chemische Wirkung jedes Stoffs den Sättigungsgraden proportional ist, welche er hervorbringt. Ich habe durch die Benennungen *chemische Masse*, oder *Masse* die Quantitäten bezeichnet, welche durch gleiche Grade der Sättigung bestimmt, folglich dem Sättigungsvermögen proportional sind. Streben demnach zwei Stoffe zugleich zur Verbindung mit einem dritten, so bringt jeder einen Sättigungsgrad hervor, der seiner Masse proportional ist. Auch die Unterlage der Verbindung theilt ihre Wirksamkeit in Verhältniſs der gegenwirkenden Massen, und ändert man diese, so ändern sich auch die Resultate.

3. Ich habe alle Arten von Kräften in Betrachtung gezogen, welche durch übereinstimmende oder entgegengesetzte Wirkung

mit der gegenseitigen Verwandschaft der Stoffe, und nach dem festgesetzten Grundsatz, einen Einfluſs auf die Verbindungen und chemischen Erscheinungen haben könne. Diese Kräfte sind folgende: die Wirkung der Auflösungsmittel, oder die Verwandschaft, welche auch sie im Verhältniſs ihrer Menge ausüben; die Cohaesionskraft, welche die Wirkung von der gegenseitigen Anziehung der Theilchen eines einfachen, oder zusammengesetzten Stoffes ist; die eigenthümliche oder durch Wärme bewirkte Elasticität (Gasförmigkeit), welche man als eine Wirkung von der Verwandschaft des Wärmestoffs ansehen kann; die Efflorescenz, deren Grund man in einer noch unbekannten Verwandschaft suchen kann, die aber nur in einigen seltenen Fällen wirkt; auch die Schwere äuſsert einen Einfluſs, besonders in so fern sie die Zusammenpressung elastischer Flüssigkeiten bewirkt, man kann sie aber in jedem Fall ohne Nachtheil mit der Cohaesionskraft verwechseln.

4. Ich habe untersucht, ob es möglich sey, das Verhältniſs der Wahlverwandschaften zweier Stoffe gegen einen dritten zu be-

stimmen. Ich habe gezeigt daſs man zu dem Ende bestimmen müſste, in welchem Verhältniſs dieser dritte Stoff sich selbst, oder vielmehr seine Wirksamkeit, zwischen den beiden gegenwirkenden theilen müſste. Aber ich habe auch die unüberwindlichen Hindernisse gezeigt, welche in den Mitteln liegen, die man nothwendig anwenden müſste, um jenes Verhältniſs zu bestimmen, so wie in den Veränderungen des Aggregatzustandes die hierbei entstehen können.

5. Da die Verwandschaftstafeln sämmtlich auf der Voraussetzung beruhen, daſs alle Stoffe Verwandschaftskräfte von verschiedener Stärke besitzen, durch welche sie Zersetzungen und Zusammensetzungen hervorbringen, und zwar unabhängig von ihrer Quantität, und von allen übrigen Umständen welche auf die Resultate Einfluſs haben können; so müssen diese Tafeln nothwendig eine falsche Ansicht von der chemischen Wirksamkeit aller der Stoffe geben, die in denselben classificirt sind.

6. Der Ausdruck *Wahlverwandschaft* selbst, verleitet nothwendig zu einer falschen Vorstellung: denn er setzt eine vollständige

Vereinigung eines Stoffs mit einem zweiten, in der Gegenwart eines dritten, voraus: da doch unter diesen Umständen nichts als eine mancherlei Bedingungen untergeordnete Theilung seiner Wirksamkeit erfolgen kann.

7. Die Wirksamkeit von zwei, drei, und mehreren Stoffen, steht unter den nämlichen Gesetzen, und das Resultat derselben hängt ab, von ihrer Verwandschaftskraft, von ihrem Verhältniſs, von dem Grade der Sättigung in welchem sie stehen, und von der zusammenstimmenden oder entgegengesetzten Wirkung der Kräfte die sie ausüben.

In allen Fällen wo bloſs flüssige Stoffe gemischt werden, entsteht eine gegenseitige Sättigung. So lange kein Niederschlag oder Gasentwicklung statt findet, tritt alles in eine einzige gleichförmige Mischung, wo sich alle Kräfte in ein Gleichgewicht setzen. Aber wenn sich die Wirksamkeit eines oder des andern Stoffes theilt, weil sich entgegengesetzte Kräfte, oder ungleiche Grade der Sättigung finden, so werden gewisse Stoffe nach der Mischung durch eine schwächere Kraft zurückgehalten, als vor derselben. Sie werden jetzt der Cohaesionskraft, der Elasticität,

oder andern Verwandschaftskräften weichen, denen sie vorher widerstehen konnten.

8. Die Cohaesionskraft die man bisher blofs als ein Hindernifs der Auflösung angesehen hatte, beschränkt nicht allein die Quantität der Stoffe, welche man in einer Flüssigkeit in Wirksamkeit setzen kann, und modificirt dadurch die Grade der Sättigung welche entstehen; sondern sie ist auch die Ursache der Niederschläge und Krystallisationen, und bestimmt die Mischungsverhältnisse der sich ausscheidenden Verbindungen. Ja sie bewirkt bisweilen die Ausscheidung eines Stoffes, ohne dafs dieser in Verbindung mit einem andern tritt, wie wir diefs bei gewissen metallischen Niederschlägen gesehen haben. Ich habe Unauflöslichkeit und Cohaesionskraft unterschieden, weil jene blofs ein Verhältnifs gegen das Auflösungsmittel anzeigt, diese aber eine Wirkung von der gegenseitigen Verwandschaft der Theile eines einfachen oder zusammengesetzten Stoffes ist, so fern man ihn als homogen ansehen kann.

Die Elasticität bringt entgegengesetzte Wirkungen als die Cohaesion hervor. Sie

bestehen entweder darin, daſs in einer Flüssigkeit gewisse Stoffe der Wirkung der übrigen entzogen werden, oder daſs nur das Verhältniſs vermindert wird, worin sich ein Stoff innerhalb des Wirkungsraums befindet. Befinden sich aber alle Stoffe im gasförmigen Zustand, so steht ihre Wirksamkeit unter den allgemeinen Gesetzen.

Tafeln*, welche für die mancherlei Verbindungen die sich bilden können, die Disposition zur Unauflöslichkeit, oder zur Flüchtigkeit darlegten, würden in sehr vielen Fällen dienen können vorauszusehen, was für Verbindungen durch die Mischung verschiedener Stoffe, und durch den Einfluſs der Wärme entstehen könnten.

Hr. *D. Hahnemann* stellte schon im Jahr 1784 diesem Satz als Grundsatz für die Chemie auf. Man vergl. die erste Ausgabe seiner Uebersetzung von Demachy's Laborant im Groſsen, Vorrede pag. V. (Leipz. 1784). Seine Worte sind: „*Die wechselseitige Zersetzung der zu„sammengesetzten chemischen Körper beruht auf den „Verhältniſsen ihrer verschiedenen Auflösbarkeit.* Die„sem Satze hat man schädlicher Weise das alles erklä„ren sollende Wort *Verwandschaft* untergeschoben, und „wenn ich ihn hier nur am rechten Ort angebracht ha„be, so will ich gern auf die Ehre Verzicht thun, sein „Erfinder zu seyn. Ich fordere deshalb, um diesen Grund „aller Chemie zu erhellen, alle Scheidekünstler auf, über

„die verschiedene Auflösbarkeit der Salze in allen Graden „der Wärme genaue Beobachtungen anzustellen, und wir „wollen noch gröſsere Schritte in der Chemie thun, als „bisher."

9. Der Wärmestoff wirkt auf die Körper, wie andere Auflösungsmittel. Nur muſs er sich nicht in dem Zustande *stralender Wärme* befinden; denn in diesem Zustande ist er auſser Verbindung.

Er muſs den gröſsten Theil der Cohaesionskraft überwältigen, um einen Körper flüssig zu machen. Andere Verwandschaften können sich mit ihm zu diesem Zweck vereinigen, so wie er selbst die Kraft anderer Auflösungsmittel unterstützt.

Er vertheilt sich unter die Körper, weder im Verhältniſs ihrer wägbaren Masse, noch ihres Raums, wenn er sie nach dem Thermometer zu gleichen Graden der Temperatur bringt: so wie eine Säure nicht gleiche Theile von alkalischen Stoffen anzieht, um gleiche Grade der Sättigung hervorzubringen. Und wenn man, so wie man Tafeln der specifischen Wärme hat, auch Tafeln der specifischen Acidität und Alkalinität verfertigte, so würden, wie jene das Vermögen

Wärmestoff zu binden, so diese das Sättigungsvermögen der Körper darlegen *).

Doch würde ein Unterschied beider Tafeln darin liegen, daſs die der Acidität und Alkalinität, die ganze volle Sättigung bis zu einer angenommenen Gränze, enthalten würden, weil man reine Säuern und Alkalien anwenden kann: die specifischen Wärmen hingegen können nur von einer unbekannten Gränze der Sättigung an, bis zu einer andern bestimmt werden: denn alle Körper

*) Mehrere Chemiker haben sich Mühe gegeben, die Mischungsverhältniſse der chemischen Verbindungen zu bestimmen. Niemand hat diese Arbeit in gröſserem Umfang und mit mehr Erfolg unternommen, als Kirwan; indessen finden bei der Methode die er angewendet hat, mancherlei Bedenklichkeiten statt.

Eben dieser Naturforscher hat den Grundsatz aufgestellt, daſs die Verwandschaften den Mengen proportional seyn, welche den Zustand der Sättigung hervorbringen; aber er betrachtet die Verwandschaften als Kräfte, die von der Quantität, und von den übrigen Umständen die ihre Wirkungen modificiren, unabhängig seyn. Anmerk. d. Orig.

Unter unsern Landsleuten hat, nach Wenzel, Niemand diese Arbeit weiter getrieben, als Richter in seiner Stöchiometrie. Aber es lassen sich gegen seine Theorie eben die Erinnerungen, als gegen Kirwan machen. F.

mit denen man den Versuch anstellen kann, sind schon mit einer gewissen (unbekannten) Menge von Wärmestoff gesättigt; und die Resultate, welche man zwischen zwei Graden der Thermometerscale erhält, stehen in keinem bekannten Verhältniſs mit der Totalmenge. Von dem einen auf das andere schlieſsen zu wollen, ist eben so viel, als wenn man die Auflösbarkeit des salzsauren Natron, und salpetersauren Kali durch Versuche bestimmen wollte, die bloſs in der Nähe entweder des Siedpunktes oder des Frostpunktes gemacht wären. Im ersten Fall würden wir sagen, daſs drei Theile Wasser zur Auflösung von einem Theil salzsaurem Natron, aber nur ein halber Theil, zur Auflösung von einem Theil salpetersauren Kali erforderlich sey; im zweiten Fall müſsten wir sagen, daſs weit weniger Wasser zur Auflösung des salzsauren Natron als des salpetersauren Kali erforderlich sey *).

*) Diese Betrachtung, daſs die specifische Wärme nie ein bekanntes Verhältniſs gegen den sämmtlichen mit dem Körper verbundenen Wärmestoff hat, macht es allein augenscheinlich, daſs die Versuche, durch welche Rumford zu beweisen glaubte, daſs der Wärmestoff kein Be-

Geht ein Körper in den Zustand der Festigkeit über, so nöthigt die Cohaesionskraft einen Theil des Wärmestoffs sich auszuscheiden; eben so, wie ein Salz, wenn es krystallisirt, einen Theil des Auflösungsmittels, oder gar einen Theil der verbundenen Säure, oder des Laugensalzes fahren läſst.

Diese durchgeführte Vergleichung zwischen der Empfänglichkeit der Körper Wärme aufzunehmen, und der Empfänglichkeit andere verwandte Stoffe mit sich zu verbinden, ist sehr sinnreich, und beweist in allen Punkten, wie viel Grund die Chemiker haben, die Wärme für einen wirklichen Stoff zu halten, da sie unter den allgemeinen Gesetzen der chemischen Verwandschaft steht, welches, von einer bloſsen Bewegung gesagt, schwerlich einen verständlichen Sinn haben könnte.

Man stelle sich vor, daſs gleiche Gewichte einer Anzahl von verschiedenen Körpern in einen Raum gebracht werden, wo ein Ueberfluſs von Wärme vorhanden ist, so wird jeder dieser Körper eine gewiſse Menge der Wärme annehmen, so lange, bis keine Mittheilung weiter erfolgt, d. h. bis sie zu gleicher Temperatur gelangt sind. Denn wenn keine Mittheilung geschieht, so muſs ein Thermometer in eben dem Raum überall gleiche Grade zeigen, eben deswegen, weil es weder Wärme empfängt, noch abtritt. Dennoch enthalten bekanntlich alle jene Körper unter diesen Umständen sehr verschiedene Quantitäten von Wärme. Stellte man nun diese Quanti-

standtheil der Körper sey, zu dieser Schluſsfolge nicht berechtigen können. Anmerk. des Orig.

täten in einer Tafel vor, so würde diefs eine Tafel der specifischen Wärmen, oder der Empfänglichkeit (Capacität) für den Wärmestoff seyn. Alle Zahlen einer solchen Tafel aber würden blofse Verhältnifse nicht absolute Quantitäten, die in Ansehung des Wärmestoffs völlig unbekannt sind, ausdrücken.

Nun stelle man sich, gleiche Gewichtsmengen einer Reihe von alkalischen Stoffen vor, und bringe sie, um die Aehnlichkeit zu vollenden, in einen Raum, wo ein Ueberflufs von einer Säure vorhanden ist, so wird jeder alkalische Stoff eine gewifse Menge von Säure aufnehmen, oder binden, so lange bis alles zum Stillstand, d. h. zu gleicher Sättigung gelangt ist, Stellte man nun die Quantitäten der Säure, die durch jeden alkalischen Stoff gebunden ist, in einer Tafel vor, so hätte man eine Tafel der specifischen Acidität dieser Grundlagen, oder ihrer Empfänglichkeit für die auf alle wirkende Säure (capacité de saturation), oder, wie ich es in der Uebersetzung immer ausgedrückt habe, des Sättigungsvermögens, d. i. des Vermögens, welches gleiche Theile dieser alkalischen Stoffe haben, die Säure zu sättigen.

Man verwechsle im vorigen die Begriffe Säure und Alkali, so begreift man, was eine Tafel der Alkalinität einer Reihe von Säuern seyn würde. Die Zahlen solcher Tabellen, würden nicht blofs Verhältnifse, sondern zugleich absolute Mengen anzeigen.

10. Man kann in der That sagen, dafs die Verwandschaftskräfte selbst durch Tafeln des Sättigungsvermögens vorgestellt werden würden: denn sie würden das Maafs der chemischen Wirkung für einen gemeinschaftlichen Grad der Sättigung, dergleichen

für Laugensalze und Säuern die Neutralität, für den Wärmestoff die Temperatur ist, bestimmen. Aber man würde daraus keinen Schluſs auf die chemische Wirkung bei einem andern Grad der Sättigung *), oder überhaupt bei einer veränderten Beschaffenheit der Umstände, wo Cohaesion und Elasticität ins Spiel kommen könnten, machen dürfen.

11. Nachdem ich alle Kräfte, welche bei einer chemischen Erscheinung zugleich wirken können, erörtert hatte, so untersuchte ich, wie die Verwandschaftskraft eines zusammengesetzten Körpers, von seinen Bestandtheilen abhängig seyn könne. Ich suchte auf diese Art begreiflich zu machen, daſs die mannigfaltigen Kräfte, von welchen die chemischen Erscheinungen herrühren, bloſs in

*) Ich kann mich von der Richtigkeit dieses Schlusses nicht überzeugen, und berufe mich auf das, was ich hierüber oben (X. §. 3.) gesagt habe. Auch die Versuche durch welche man die specifische Wärme verschiedener Körper zu bestimmen gesucht hat, scheinen nicht zu dem Schluſs zu berechtigen, daſs ihr Verhältniſs unter verschiedenen Temperaturen verschieden sey. F.

in den Eigenschaften der einfachen Stoffe ihren Grund haben könne.

Die vorgetragenen Bemerkungen zeigen, dafs dasjenige, was hauptsächlich den Charakter solcher zusammengesetzten Stoffe, deren Verwandschaft man als einfach ansieht, bestimmt, die Verdichtung ihrer Bestandtheile sey. Durch sie entsteht eine neue Verwandschaft, die von der, welche die Bestandtheile im elastischen Zustand hatten, sehr verschieden ist. Die Dinge aber, durch welche die Grundverwandschaften modificirt werden, sind folgende: der Grad der Sättigung (XIV. 4.); die Cohaesionskraft (XIV. 5. 6.); die Veränderungen der Elasticität (XIV. 7.); die abgeleitete Verwandschaft kann ferner, durch eine neue Verbindung einen neuen Grad der Sättigung erhalten, durch welchen die Bestandtheile des zusammengesetzten Stoffs in ihrer Verbindung geschützt werden (XIV. 8.); oder sie kann durch Stoffe die geneigt sind mit einem der Bestandtheile in Verbindung zu treten, geschwächt werden (XIV. 9.).

12. Alle Betrachtungen die ich über die chemische Wirksamkeit der Stoffe vorge-

tragen habe, hindern nicht, den ganzen Inbegriff des chemischen Vermögens, das ein Körper unter gegebenen Umständen, sey es durch seine gegenwärtige Mischung, oder durch seine Menge, oder selbst durch die Dazwischenkunft anderer Verwandschaftskräfte äuſsern, seine Verwandschaft zu nennen. Aber man muſs sich hüten, dieſs Vermögen, als eine beständige Kraft anzusehen, welche alle Zusammensetzungen und Zersetzungen bewirke. Dieſs hieſse, von dem was dieſs Vermögen jetzt ist, einen Schluſs auf das machen, was es unter andern Umständen, die seine Kraft ganz anders bestimmen können, seyn soll; dieſs hieſse alle Veränderungen übersehen, welche dieses Vermögen, von ersten Augenblick seiner Wirkung an, bis zu dem Punkt, wo ein Gleichgewicht eintritt, erleidet.

13. Ich habe in dieser Abhandlung eine Erklärungsart der chemischen Erscheinungen vorgelegt, welche sich gleichförmig in der ganzen Chemie anwenden läſst. Ich habe alle Kräfte in Betrachtung gezogen, welche bei diesen Erscheinungen mitwirken, und habe zu bestimmen gesucht, welchen Ein-

flufs jede nach Beschaffenheit der Umstände habe. Man wird es bedauern, dafs wir die Hoffnung aufgeben müssen, die chemische Kraft der Körper, ohne Rücksicht auf die Umstände wodurch sie modificirt wird, zu messen: aber man wird sich bald überzeugen, dafs die Verwandschaftstafeln, nichts als ziemlich unfruchtbare Register gewisser Thatsachen sind, welche den Nachtheil bringen, dafs sie die Aufmerksamkeit von fruchtbarern Ideen abziehn, durch deren Hülfe man einen grofsen Theil der chemischen Erscheinungen vorhersehen, oder auch den Erfolg erklären und leiten kann, ohne Hypothesen, ohne particulaire Grundsätze zur Erklärung der Anomalien nöthig zu haben.

Erste Fortsetzung der Untersuchungen über die Gesetze der Verwandschaft.

Von dem Einfluſs der Quantitäten bei zusammengesetzten Verwandschaften.

1. Ich habe in den Untersuchungen über die Gesetze der Verwandschaft, die vornehmsten Erscheinungen auseinander gesetzt, welche die zusammengesetzte Verwandschaft hervorbringt, wofern sich eine Cohaesionskraft oder Elasticität ins Spiel mischt, welche stark genug ist, denjenigen Wechsel der Grundlagen hervorzubringen, den man bisher einem Uebergewicht der trennenden

über die ruhenden Verwandschaften zugeschrieben hat. Dagegen habe ich mich nicht auf die Erörterung der Modificationen eingelassen, welche von dem Verhältnifs der in Wirksamkeit gesetzten Stoffe herrühren, wenn keine vorhandene Cohaesionskraft stark genug ist, um diese Modification unmerklich zu machen. Ich habe (Abs. XII. §. 6.) versprochen, wieder zu diesem Gegenstand zurück zu kehren, und erfülle jetzt dieses Versprechen.

Nach der vorgetragenen Theorie (Abs. V. §. 5.) üben alle Stoffe eine gegenseitige Wirksamkeit aus, so lange sie sich in dem Zustand der Flüssigkeit befinden. Demnach sind z. B. in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali, und salzsaurem Natron, diese beiden Salze gar nicht gesondert, so lange nicht eine besondere Ursache die Trennung ihrer Verbindungen bewirkt. Man hat also eigentlich in der Auflösung nur Schwefelsäure, Salzsäure, Natron und Kali *). Ich werde mich indessen doch der gewöhnlichen Art sich auszudrücken bedienen, woraus

*) Man vergl. die Anmerk. 6. zu XII. 2. F.

aber nach dieser Vorerinnerung keine Zweideutigkeit entstehen kann.

2. Ich fange mit solchen Mischungen an, wo eine beträchtliche Krystallisationskraft entscheidet, was für Verbindungen entstehen sollen.

Versuch A. Es wurden gleiche Theile von salpetersaurer Kalkerde, und schwefelsaurem Kali gemischt. Nach Absonderung der schwefelsauren Kalkerde, welche sich gleich bei der Vermischung bildete, und denen ich in den folgendsn Versuchen nicht weiter erwähnen werde, wurde die Flüssigkeit abgedampft, und ich erhielt bei den successiven Operationen nichts als salpetersaures Kali, und schwefelsaure Kalkerde. Doch erhielt ich nach der letzten Abdampfung einige Krystallen von schwefelsaurem Kali, und es blieb bloſs eine geringe Menge einer unkrystallisirbaren Flüssigkeit übrig, worin kohlensaures Natron, und salpetersaure Schwererde einen Niederschlag machten, so daſs sie aus einer geringen Menge von Schwefelsäure und Kalkerde, und wahrscheinlich aus einer viel gröſsern Menge von salpetersaurem Kali bestandt.

Die Menge der schwefelsauren Kalkerde, welche sich während der Abdampfungen absonderte, war weit größser, als die Menge, welche man aus einer bloſsen Auflösung dieses Salzes im Wasser erhalten haben würde; und hieraus folgt daſs die Auflöslichkeit desselben durch die Einwirkung der übrigen Stoffe vergröſsert worden.

Versuch B. Zwei Theile von schwefelsaurem Kali, und ein Theil von salpetersaurer Kalkerde, gaben bei der ersten Abdampfung schwefelsaures Kali, und schwefelsaure Kalkerde, und bei den folgenden salpetersaures Kali, nebst den beiden genannten schwefelsauren Salzen, und zwar die letztern in abnehmenden Verhältniſs bis zur letzten Krystallisation. Es blieben zuletzt bloſs einige Tropfen einer Flüssigkeit übrig, in welcher sich nichts krystallisirte. Kohlensaures Natron fällte daraus nichts, wohl aber salpetersaurer Baryt. Sie bestand daher wahrscheinlich aus schwefelsaurem Kali, und einem kleinen Antheil von salpetersaurem Kali.

Versuch C. Zwei Theile salpetersaure Kalkerde, und ein Theil schwefelsaures Kali,

gaben bei der ersten Abdampfung wenig schwefelsaure Kalkerde, und vermittelst der Abkühlung, salpetersaures Kali; die übrigen Abdampfungen lieferten blofs salpetersaures Kali. Doch zeigten sich bei der letzten, auf der Oberfläche der Flüssigkeit einige Krystallen von schwefelsaurer Kalkerde. Und obgleich der letzte ziemlich beträchtliche Rückstand zu wiederholten Malen abgedampft, und abgekühlt wurde, so zeigten sich doch weiter keine Krystallen irgend eines Salzes. Dieser nicht krystallisirbare Rückstand wurde mit Weingeist behandelt, und liefs so einen Rückstand, welcher in Wasser aufgelöst mit salpetersaurem Baryt beinahe gar keinen Niederschlag machte. Er enthielt daher fast gar keine Schwefelsäure, und bestand aus reinem salpetersauren Kali. Was der Weingeist ausgezogen hatte, war salpetersaure Kalkerde, mit einem kleinen Antheil von salpetersaurem Kali. Der unkrystallisirbare Rückstand war demnach aus salpetersaurem Kali, und salpetersaurer Kalkerde zusammengesetzt.

Man sieht, dafs sich in diesem Versuche die schwefelsaure Kalkerde viel weni-

ger auflöslich erwies als in den vorhergehenden, und dafs ein beträchtlicher Theil des salpetersauren Kali seine Krystallisirbarkeit, durch die Einwirkung der salpetersaurem Kalkerde, verlohren hatte.

3. In diesen drei Versuchen mufste sich schwefelsaure Kalkerde bilden, weil sich Kalkerde und Schwefelsäure in Berührung befanden, und sie mufste sich ausscheiden wegen der Unauflöslichkeit die dieser Verbindung eigen ist.

Die schwefelsaure Kalkerde, wurde in den Versuchen *A* und *B* weit auflöslicher, als sie es für sich ist, durch eine Einwirkung der übrigen in der Auflösung befindlichen Stoffe; im Versuch *C* hingegen wurde ihre Auflösbarkeit nicht merklich vermehrt, wahrscheinlich deswegen, weil die salpetersaure Kalkerde, und das salpetersaure Kali, welche die unkrystallisirbare Flüssigkeit bildeten, gegenseitig eine Anziehung gegen einander ausübten, wodurch ihre Einwirkung auf die schwefelsaure Kalkerde sehr geschwächt wurde.

4. Ich will vors erste aus diesen Betrachtungen die Theorie der unkrystallisirbaren

Rückstände, welche man in abgedampften Salzauflösungen findet, ableiten; und die folgenden Versuche, werden zur Bestätigung derselben dienen.

Die salzigen Stoffe üben gegenseitig eine Wirkung auf einander aus, welche ihre Auflösbarbarkeit vermehrt, eine Wirkung, welche besonders durch die Versuche meines gelehrten Collegen Vauquelin erwiesen worden (Annales de Chimie, t. 13.). Diese gegenseitige Wirkung ist nicht bei allen Salzen gleich, indessen hat man geglaubt, daſs die erdigen Mittelsalze die Auflösbarkeit des salpetersauren Kali nicht vermehren könnten; und doch sind es eben diese, welche sie am stärksten vermehren.

Ohne Zweifel giebt es in der Wirkung der Salze, in Ansehung dieses Punktes einen gewissen Unterschied, der von der eigenthümlichen Beschaffenheit derselben abhängt: doch ist dieser Unterschied überhaupt nur klein, und weit geringer als der Unterschied der Krystallisationskraft.

Versuch D. Eine Mischung von gleichen Theilen salpetersaurem Kali und schwe-

felsaurem Kali, gaben durch Abdampfung successiv, und im Verhältnifs ihrer Auflösbarkeit, schwefelsaures Kali, und salpetersaures Kali, ohne einen nicht krystallisirbaren Rückstand zu lassen. Als aber eben der Versuch, mit einer Mischung von salpetersaurem Natron, und schwefelsaurem Natron gemacht wurde, welche beide nur eine schwache Neigung zu krystallisiren, und beinahe gleiche Auflösbarkeit besitzen, so sonderte sich durch Krystallisation blofs ein wenig schwefelsaures Natron ab, und der ganze Ueberrest blieb flüssig, ohne dafs man eine Krystallisation bewirken konnte. Als eine Mischung von salzsaurem Natron, und schwefelsaurer Thonerde einer ähnlichen Probe unterworfen wurde, zeigte sich sehr deutlich, dafs die beiden Salze auflöslicher geworden waren; aber sie sonderten sich doch zuletzt vollständig von einander ab, durch abwechselndes Abdampfen, und Abkühlen.

Man sieht also, dafs Stoffe die eine beträchtliche Krystallisationskraft besitzen, zwar auflöslicher werden, aber sich dennoch nach Verhältnifs ihrer Unauflöslichkeit von ein-

ander scheiden, und nur einen kleinen nicht-krystallisirbaren Rückstand lassen.

Befinden sich aber in einer Mischung Salze welche wenig Neigung zum Krystallisiren haben, so wiegt ihre gegenseitige Einwirkung die Krystallisationskraft auf, und es bleibt eine Menge Flüssigkeit übrig, aus welcher sich nichts krystallisirt. Dieſs ereignet sich besonders dann, wenn sich in dem Rückstand, ein an sich nicht krystallisirbares Salz befindet, wie in dem Versuch *C*, wo sich vermöge der gemischten Menge ein Ueberschuſs von salpetersaurer Kalkerde findet, welche dnrch ihre Einwirkung auf das salpetersaure Kali eine beträchtliche Menge in eine nicht krystallisirbare Flüssigkeit verwandelte.

Wie konnten sich also die gelehrten Chemiker, Lavoisier, Fourcroy, Vauquelin, Guyton, als Commissaire von der Academie der Wissenschaften, unter deren Anzahl ich selbst war, durch die Versuche, welche über die Salpeter-Proben angestellt wurden, verleiten lassen zu glauben, daſs die salpetersaure Kalkerde, auf das salpetersaure Kali, gar keine Wirkung äuſsere, und die Auf-

löslichkeit desselben nicht vermehre? (Annales de Chimie, t. 11, 13, 15, 23.) *) Wohl blofs dadurch, dafs bei den angestellten Versuchen, eine getrocknete salpetersaure Kalkerde, mit einer Auflösung von salpetersaurem Kali in Digestion gesetzt wurde. Die salpetersaure Kalkerde mufste wegen ihrer starken Auziehung zum Wasser einen Theil desselben an sich ziehn; daher würde sich eine beträchtliche Menge von salpetersaurem Kali niedergeschlagen haben, wenn diese Wirkung nicht durch die vermehrte

*) Die Aufgabe war: die Mittel zu prüfen, deren man sich in den Salpeter-Raffinerien bediente, um den Gehalt eines rohen Salpeters an reinem Salpeter auszumitteln. Berthollets Raisonnement bezieht sich auf die Untersuchungen eines sehr einfachen und sinnreichen Mittels, welches Rifaut-des-Etres angegeben hatte (Annales de Ch. t. 23. pag. 230.). Es bestand darin, dafs eine gewifse Quantität des rohen Salpeters getrocknet, und gepulvert in eine gesättigte Auflösung von reinem Salpeter gebracht wurde. Man schlofs, diese Auflösung könne, weil sie gesättigt sey, nichts vom wirklichen Salpeter auflösen, sey aber fähig, die fremden beigemischten Salze aufzulösen. Der unaufgelöste Rückstand mufste also, nachdem er durch Fliefspapier von der anhängenden Feuchtigkeit befreit worden, aus dem reinen Salpeter bestehen, der in dem zu prüfenden rohen enthalten gewesen war. — Diese Anzeige wird hinreichend seyn, Berthollets Raisonnement zu verstehen. F.

Auflöslichkeit, ungefähr wäre aufgewogen worden. Hätte man aber die Auflösung abgedampft, so würde man daraus durch die Krystallisation eine weit geringere Menge von salpetersaurem Kali erhalten haben, als wirklich darin enthalten war, und man würde einen ähnlichen unkrystallisirbaren Rückstand, als in dem Versuch *C* erhalten haben. Es konnte also die Probe welche in Rücksicht der vorgelegten Frage genugthuend war, in Ansehung der chemischen Erscheinung zu einem Irrthum verleiten.

Man sieht also, daſs wenn in den Salpetersiedereyen die Mutterlauge durch Kali zersetzt wird, man hierdurch nicht nur denjenigen Antheil von salpetersaurem Kali erhält, der sich bei dieser Zersetzung bildet, sondern auch den, welcher durch die erdigen Mittelsalze unkrystallisirbar geworden war.

5. Ich habe krystallisirtes schwefelsaures Natron, und salpetersaure Kalkerde vermischt. Hier sind das schwefelsaure und salpetersaure Natron, welche durch diese Behandlung entstehen können, in der Auflöslichkeit nicht sehr verschieden, und ha-

ben eine viel geringere Krystallisationskraft als schwefelsaures, und salpetersaures Kali.

Versuch E. Gleiche Theile von krystallisirten schwefelsauren Natron, und ausgetrockneter salpetersaurer Kalkerde, gaben vermittelst der Abdampfung, nur eine geringe Menge von salpetersaurem Natron. Der unkrystallisirbare in Menge vorhandene Rückstand gab mit salzsaurem Baryt keinen Niederschlag, wohl aber mit Kleesäure.

Versuch F. Zwei Theile von schwefelsaurem Natron, und ein Theil salpetersaure Kalkerde, gaben nach geschehener Abdampfung eine viel gröſsere Menge von salpetersaurem Natron, als in dem vorigen Versuch. Der unkrystallisirbare Rückstand gab mit Kleesäure keinen Niederschlag, wohl aber mit salzsaurem Baryt. Um die beiden letzten Versuche, mit den Versuchen *A*, *B*, *C*, zu vergleichen muſs man bemerken, daſs das krystallisirte schwefelsaure Natron, mehr als die Hälfte seines Gewichts Krystallisationswasser enthält.

Selbst in dem Versuch *F*, bildete sich nicht schwefelsaures Natron, wie in den

Versuchen *A* und *B* schwefelsaures Kali, weil das schwefelsaure Kali eine viel gröfsere Krystallisationskraft besitzt, als das schwefelsaure Natron.

Der Rückstand des Versuchs *E* enthielt keine Schwefelsäure, die durch salzsauren Baryt hätte bemerklich gemacht werden können; sondern es hatte sich salpetersaures Natron, und salpetersaure Kalkerde gebildet, welche wahrscheinlich durch ihre gegenseitige Einwirkung, ihre auflösende Kraft so schwächten, dafs sie die Abscheidung der schwefelsauren Kalkerde nicht verhindern konnten (§. 3.).

In dem Versuch *F* gab der Rückstand keinen Niederschlag mit Kleesäure, wohl aber mit schwefelsaurem Baryt; er bestand also aus schwefelsaurem Natron, und einer viel gröfseren Menge von salpetersaurem Natron, welche gegenseitig ihre Krystallisation, wie in dem Versuch *D* verhinderten.

6. *Versuch G.* Gleiche Theile von salpetersaurem Kali, und schwefelsaurem Natron gaben durch auf eiuander folgende Krystallisationen, 1) schwefelsaures Kali, und eini-

einige kleine Krystallen von salpetersaurem Kali, 2) ein wenig schwefelsaures Kali, und eine gröſsere Menge salpetersaures Kali, 3) kleine Krystallen von salpetersaurem Kali, und eine Menge von salpetersaurem Natron. Es blieb ein unkrystallisirbarer Rückstand, trotz aller Sorgfalt die man anwendete, die Krystallisation so weit als möglich zu treiben. Dieser Rückstand enthielt sowohl schwefelsaures als salpetersaures Salz: denn er gab mit salpetersaurem Baryt einen reichlichen Niederschlag, und nachdem er getrocknet war, verpuffte er auf der glühenden Kohle, er kam also dem Rückstand des Versuches *F* nahe.

Versuch H. Ein Theil salpetersaures Kali, und zwei Theile schwefelsaures Natron, gaben 1) schwefelsaures Kali, 2) schwefelsaures Kali nebst einigen Nadeln von salpetersaurem Kali, 3) schwefelsaures Kali, welches sich in kleinen Prismen an einer von salpetersaurem Natron gebildeten Haut angehängt hatte, ferner deutliche Krystallen von salpetersaurem Kali, und salpetersaurem Natron. Der Rückstand enthielt sowohl schwefelsaures als salpetersaures Salz.

In diesen beiden Versuchen krystallisirt das schwefelsaure Kali, als das am wenigsten auflösliche Salz, von allen die sich bilden können, zuerst. Wenn hierdurch die Verhältnisse verändert sind, so gewinnt die Wirkung der Salpetersäure auf das Kali das Uebergewicht, und es bildet sich salpetersaures Kali, obgleich in der Flüssigkeit noch Schwefelsäure enthalten ist.

In dem zweiten Versuch (*H*), verursacht die gröſsere Menge der Schwefelsäure die Entstehung einer gröſseren Menge von schwefelsaurem Kali. Doch bildet sich nach der ersten Krystallisation auch salpetersaures Kali, obgleich so viel Schwefelsäure vorhanden ist, als zu einem vollständigen Tausch der Grundlagen nöthig seyn würde, wenn dieser Tausch wirklich auf die Art erfolgte, wie man bisher geglaubt hat. Der Rückstand besteht, selbst im Versuch *G*, aus schwefelsaurem Natron, und salpetersaurem Natron, und wahrscheinlich noch aus einem kleinen Salzantheil dessen Grundlage Kali ist.

7. *Versuch I.* Es wurden gleiche Gewichte von salpetersaurem Kali und salzsaurer Kalkerde gemischt. Durch Abdampfung

erhielt man: 1) salpetersaures Kali, 2) salzsaures Kali, bei welchem sich ein wenig salpetersaures Kali befand. Der Rückstand gab mit Schwefelsäure einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurer Kalkerde, und es entwickelten sich zugleich Dämpfe von Salzsäure, und Salpetersäure.

Versuch K. Der Versuch wurde mit zwei Theilen salzsaurer Kalkerde, und einem Theil salpetersaurem Kali angestellt. Es zeigte sich eine reichliche Krystallisation von salzsaurem Kali, ohne einige Spur von salpetersaurem Kali. Der Rückstand, auf ähnliche Art als im vorigen Versuch behandelt, gab ähnliche Resultate.

Versuch L. Es wurde eine Mischung von entgegengesetzter Art, als die der vorigen Versuche gemacht; sie bestand aus gleichen Theilen salzsaurem Kali, und salpetersaurer Kalkerde. Man erhielt: 1) salpetersaures Kali vermischt mit etwas salzsaurem Kali, 2) salzsaures Kali das mit etwas salpetersaurem Kali vermischt war. Man löste den unkrystallisirbaren Rückstand in Weingeist auf; es sonderte sich salpetersaures Kali ab, das auf der glühenden Kohle ver-

pufftе, welches aber zugleich etwas salzsaures Kali enthielt, wie dieſs die Probe mit der Silberauflösung zeigte. Durch behandlung mit Schwefelsäure zeigte sich, daſs der im Weingeist aufgelöste Theil, Salzsäure, Salpetersäure und Kalkerde enthielt.

In diesen Versuchen, wo Stoffe angewendet wurden, deren Verbindungen weder starke, noch von einander sehr verschiedene Krystallisationskräfte haben, sieht man augenscheinlich, daſs die Bildung der Salze welche man nach der Reihe durch die Krystallisation erhält, von dem Verhältniſs der auf einander wirkenden Stoffe abhängig ist. In dem Versuch *I*, welcher sowohl salpetersaures, als salzsaures Kali liefern konnte, gab die erste Krystallisation salpetersaures Kali, weil die Auflöslichkeit jener beiden Salze zwar wenig verschieden, aber doch im salzsaurem Kali etwas gröſser ist. Im Versuch *K* hingegen erhielt man bloſs salzsaures Kali, weil die Salpetersäure in viel stärkerm Verhältniſs vorhanden war; den Rückstand aber bildeten ein Theil des Kali und der Salzsäure, die Salpetersäure, und die Kalkerde. Die Verhältniſse in dem Versuch

L und *I* waren wenig verschieden, und so waren auch die Resultate fast die nämlichen.

Man erhält demnach entgegengesetzte Verbindungen, nach Verhältniſs der angewendeten Mischung oder nach den Epochen der Krystallisation: d. h. nach Verhältniſs der Stoffe die sich noch in Wirksamkeit befinden, vorausgesetzt daſs in keiner der Verbindungen die sich bilden können, eine Cohaesionskraft von hinlänglicher Stärke vorhanden sey. In der gewöhnlichen von den Chemikern angenommenen Vorstellungsart hingegen, urtheilt man aus der ersten Krystallisation, über den vollständigen Wechsel der Grundlagen, der erfolgen soll.

Wenn man z. B. von salzsaurem Kali, und salpetersaurer Kalkerde, vermöge des Verhältnisses worin man beide mischt, zuerst salpetersaures Kali erhält, so schlieſst man, daſs die Salzsäure und Salpetersäure ihre Grundlagen vertauscht haben. Hätte man die Mischung in einem andern Verhältniſs gemacht, so daſs sich, wie im Versuch *K*, zuerst salzsaures Kali krystallisirt hätte, so würde man einen entgegengesetzten Schluſs daraus gezogen haben. Man ist aber noch weiter

gegangen; denn wenn man einen Tausch der Grundlagen z. B. zwischen Salzsäure und Salpetersäure geschlossen hatte, so folgerte man daraus, dafs die entgegengesetzten Salze derer die diesen Tausch bewirkt haben, nicht im Stande wären, gleichfalls einen Tausch der Grundlagen hervorzubringen.

8. Ich habe ferner untersucht, was für Veränderungen in den Resultaten ein Stoff, welcher geneigt ist, dreifache Salze zu bilden, z. B. Bittererde hervorbringen könne.

Versuch M. Gleiche Theile von schwefelsaurem Kali, und salzsaurer Bittererde gaben, 1) schwefelsaures Kali; 2) schwefelsaures Kali, ein wenig salzsaures Kali, und ein Tripelsalz, aus Schwefelsäure, Kali und Bittererde, welches in schönen Rhomben krystallisirte, die an der Luft ihre Durchsichtigkeit nicht verlieren, und welches ungefähr eben den Grad von Auflöslichkeit hat, als schwefelsaures Kali; 3) salzsaures Kali, nebst schwefelsaurer Bittererde. Der Rückstand enthielt Schwefelsäure, Salzsäure, Kali, und Bittererde.

Versuch N. Zwei Theile von salzsaurer Bittererde, und ein Theil schwefelsaures Ka-

li, gaben, 1) schwefelsaures Kali; 2) salzsaures Kali, nebst dem Tripelsalz des vorigen Versuchs; 3) salzsaures Kali, nebst schwefelsaurer Bittererde. Der Rückstand war dem des vorigen Versuchs ähnlich.

In dem Versuch *M* gaben zwei Krystallisationen schwefelsaures Kali. Im Versuch *N* hingegen, wo mehr Salzsäure vorhanden war, erhielt man es bloſs bei der ersten Krystallisation. Das Tripelsalz, welches an Auflöslichkeit dem schwefelsauren Kali nahe kommt, krystallisirte nach der zweiten Abdampfung. Nachdem das Verhältniſs der Schwefelsäure durch diese Krystallisationen hinlänglich vermindert war, so sonderte sich, wie es die Ordnung der Auflöslichkeit ungefähr mit sich brachte, das salzsaure Kali ab; und zuletzt konnte die noch überflüſsig vorhandene Bittererde mit einem Theil der Schwefelsäure krystallisiren.

Man sieht also, daſs man in diesen beiden Versuchen ein verschiedenes Urtheil fällen könnte, je nachdem man seine Aufmerksamkeit auf eine andere Epoche der Krystallisation richtet. Man sieht, wie weit sich die angenommene Meinung, daſs bei

Vermischung von salzsaurer Bittererde, und schwefelsaurem Kali, ein vollständiger Tausch der Grundlagen erfolge, von der Wirklichkeit entfernt.

In dem Versuch *M*, wo sich die Schwefelsäure im größerem Verhältniß befand, erhielt man schwefelsaures Kali in den beiden ersten Krystallisationen; in dem Versuch *N* hingegen, wo die Salzsäure vermöge ihrer Menge stärker wirkte, gab bloß die erste Krystallisation schwefelsaures Kali. Die Bittererde blieb größtentheils in dem unkrystallisirbaren Rückstande, weil sie mit der Salzsäure gar keine, und mit der Schwefelsäure, nur eine schwache Krystallisationskraft besitzt; und dieser unkrystallisirbare Antheil des Rückstandes wiedersetzte sich zugleich, der Krystallisation der übrigen darin noch enthaltenen krystallisirbaren Salze.

Der Unterschied welchen man zwischen dem Erfolg, dieser beiden, und der Versuche *A*, *B*, *C* wahrnimmt, wo ein zerfließbares Kalksalz mit schwefelsaurem Kali vermischt wurde, stimmt genau mit dem Unterschied der Auflöslichkeit überein, der sich

zwischen schwefelsaurer Kalkerde, und schwefelsaurer Bittererde findet.

9. Nachdem ich in den bisherigen Versuchen die Salze so betrachtet habe, als ob sie schon abgesondert in der Flüssigkeit vorhanden gewesen wären, so will ich jetzt einige Wirkungen in Betrachtung ziehen, welche man der gegenseitigen Einwirkung zuschreiben muſs, welche in der That alle Salze gegen einander äuſsern, wenn sie sich in einem Zustand der Vermischung befinden.

Versuch O. Eine Auflösung von Essigsaurem Blei, wurde allmählig in eine Auflösung von salzsaurem Natron getröpfelt, so lange bis kein Niederschlag weiter entstand. Die Flüssigkeit welche über dem Niederschlag stand, röthete das Lackmuspapier weit stärker, als die Auflösung des essigsauren Bleies. Diese Flüssigkeit machte weder mit essigsaurem Blei, noch mit salzsaurem Natron einen Niederschlag, aber sie nahm durch Reagentien welche geschwefelten Wasserstoff enthalten (hydrosulfures), eine dunkle Farbe an, und gab sowohl mit Salzsäure, als mit Schwefelsäure einen reichlichen Niederschlag. Während ihrer Abdam-

pfung bildete sich ein sehr wenig auflöslicher Bodensatz von salzsaurem Blei, zugleich bildete sich eine Rinde, welche kein krystallinisches Ansehen hatte, und von der wir sogleich mehr sagen werden; endlich erhielt man schöne Krystallen, welche aus einer Verbindung von Essigsäure mit Natron und Bleioxyd bestandten. Nachdem die Salzrinde aufgelöst worden, bildete sich ein Bodensatz von salzsaurem Blei, mit Ueberschufs des Oxyds, dem ähnlich, welches Vauquelin (Annales de Chimie t. 31.) beschrieben hat. Man mufste die Auflösung und Krystallisation öfters wiederholen, ehe dieser Bodensatz aufhörte sich zu bilden: dann zeigte sich, dafs die Salzrinde in zwei Stoffe geschieden war, in salzsaures Natron und salzsaures Blei.

Wenn nebst der Essigsäure auch Salzsäure in der Flüssigkeit zurück blieb, so mufste, da beide Säuern flüchtig sind, der bemerkte Ueberschufs, der nur lose gebunden war, und durch die blofse Wärme ausgetrieben werden konnte, aus beiden Säuern zusammengesetzt seyn. Und in der That, als eine der vorigen gleiche Mischung, nach

Absonderung des gleich anfänglich entstehenden Bodensatzes einer Destillation unterworfen wurde, enthielt die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit Essigsäure, und Salzsäure. Dieser Umstand verdient eine besondere Aufmerksamkeit, und dient zur Erklärung mehrerer Erscheinungen.

10. Der Bürger Prieur hat die Beobachtung gemacht, daſs wenn man sich zur Reinigung einer mit Salzsäure vermischten Salpetersäure, statt der Silberauflösung des Bleis bedient, ein Theil der Salzsäure bei der Destillation mit übergeht. Der Grund liegt in der Auflöslichkeit des salzsauren Bleis, die durch Einwirkung der Salpetersäure sehr vermehrt wird. Die Flüssigkeit ist in diesem Fall aus Bleioxyd, Salzsäure, und Salpetersäure zusammengesetzt. Das Bleioxyd theilt sich zwischen den beiden Säuern, und beide werden durch Einwirkung der Wärme in den elastischen Zustand versetzt.

Um Schwefelsäure abzuscheiden, würde das Blei ein wirksames Mittel seyn, 1) weil das schwefelsaure Blei viel weniger auflöslich ist, als das salzsaure, 2) weil die

Schwefelsäure viel weniger flüchtig ist, als die Salzsäure.

Da das salzsaure Silber viel unauflöslicher ist als das salzsaure Blei, so ist das Silber weit mehr als das Blei geeignet, die Salzsäure welche der Salpetersäure beigemischt ist, abzuscheiden. Demohngeachtet haben Velter und Bonjour die Beobachtung gemacht, daſs bei der Destillation immer noch etwas Salzsäure übergeht, wenn man die Arbeit ohne Beobachtung der Vorsichtsregeln unternimmt, welche diese geschickten Chemiker vorgeschrieben haben. Man muſs, um eine reine Salpetersäure zu erhalten, die Arbeit mit einer nicht sehr concentrirten Säure vornehmen, damit sie kein salzsaures Silber aufgelöst enthalte. Man muſs das salzsaure Silber welches sich niederschlägt, absondern, ehe man die Flüssigkeit der Wirkung des Feuers aussetzt. Oder, was noch besser ist, man muſs aus einer Auflösung von salpetersaurem Kali, die darin enthaltene Salzsäure, durch Silberauflösung fällen; wenn man dann dieses gereinigte salpetersaure Kali zersetzt, so erhält man eine Salpetersäure, welche von aller Salzsäure frei ist.

Ist noch salzsaures Silber im aufgelösten Zustand vorhanden, so kann man dennoch durch Destillation eine sehr reine Salpetersäure erhalten, wenn man den zuerst übergehenden Antheil absondert, bis man sich durch Proben überzeugt, dafs keine Salzsäure mehr vorhanden ist. Denn nach der Beobachtung der genannten Chemiker, geht die Salzsäure sogleich in den Zustand der oxygenirten Salzsäure über, und entweicht in diesem Zustand gleich beim Anfang der Destillation.

Versuch P. Schwefelsaures Kali wurde mit essigsaurem Blei auf eben die Art behandelt, als vorher (Versuch *O.*) salzsaures Natron. Es schlug sich schwefelsaures Blei nieder, und die Flüssigkeit enthielt blofs eine geringe Menge von Bleioxyd. Bei fortgesetzter Abdampfung erhielt man einige Krystallen von schwefelsaurem Kali, obgleich vor der Abdampfung das essigsaure Blei keinen Niederschlag mehr machte. Zuletzt erhielt man essigsaures Kali mit einem kleinen Gehalt von Bleioxyd. Die Zersetzung des schwefelsauren Kali war weit vollständiger, als die des salzsauren Natron.

Man siehet also in den dargelegten Versuchen, daſs die Zersetzungen, oder Vertauschungen der Grundlagen, ganz gleichförmig der Ordnung folgen, in welche die Verbindungen welche sich bilden können, auflöslich sind, und daſs die einzige Abweichung welche man in dem gröſsten Theil der obigen Versuche wahrnimmt, davon herrührt, daſs das Bleioxyd geneigt ist dreifache Verbindungen zu bilden, welche sich bisweilen noch in zwei Verbindungen von verschiedener Auflöslichkeit scheiden, wie dieſs bei dem natronirten salzsauren Blei (muriate de soude et de plomb) im Versuch *O* der Fall ist.

11. Der folgende Versuch bestätigt, daſs die Cohaesionskraft nach der verschiedenen Natur der Auflösungsmittel, verschiedene Wirkungen hervorbringt.

Versuch Q. Ich vermischte Auflösungen von natronirtem Blei (plombate de soude), und schwefelsaurem Natron. Es entstand bloſs ein geringer Niederschlag, obgleich ein Zusatz von Schwefelsäure und Salzsäure, einen reichlichen Niederschlag hervorbrachten. Als der Versuch mit salz-

saurem Natron gemacht wurde, war der Niederschlag viel reichlicher, als mit schwefelsaurem Natron.

Auf den ersten Blick könnte man glauben, daſs dieser Erfolg mit der begründeten Theorie im Wiederspruch stehe. Denn das schwefelsaure Blei ist viel weniger auflöslich, als das salzsaure Blei, so daſs man einen reichlichern Niederschlag in dem Versuch mit dem schwefelsauren Natron, als in dem mit dem salzsauren erwarten sollte. Der Grund des Erfolgs liegt aber darin, daſs das schwefelsaure Blei im Natron, wie ich mich überzeugt habe, weit auflöslicher ist, als salzsaures Blei mit Ueberschuſs des Oxyds, von welcher Art die Niederschläge in den obigen Versuchen sind. Der Niederschlag ist daher keine unmittelbare Wirkung der Cohaesionskraft, sondern des Verhältnisses zwischen der Cohaesionskraft, und der auflösenden Kraft der Flüssigkeit.

12. Die Beobachtungen welche ich in diesem Aufsatz vorgelegt habe, lassen sich auf folgende Resultate zurück bringen. Wenn bei dem Fall zusammengesetzter, oder doppelter Verwandschaften, eine beträchtliche

Cohaesionskraft wirksam, und bei den verschiedenen Verbindungen welche sich bilden können, an innerer Stärke beträchtlich verschieden ist, so wird durch diese Kraft der Tausch der Grundlagen bestimmt, indem sich die unauflöslichste Verbindung bildet und absondert, unabhängig von den Verhältnissen der Menge, die bloſs auf die in der Auflösung rückständigen Stoffe einen Einfluſs haben. Man kann daher durch die bloſse Beachtung der Auflöslichkeit den Erfolg welchen die Vermischung verschiedener salziger Stoffe haben muſs, voraussehen.

In diesem Fall veranlaſst zwar die gangbare Theorie von den ruhenden und zerlegenden Verwandschaften, in Ansehung des Haupterfolgs, d. h. in der Bildung des unauflöslichen Salzes keine Täuschung: da sie aber nicht aus Thatsachen einer höhern Ordnung abgeleitet ist, so erfordert sie eben so viel Versuche, als sich einzelne Fälle angeben lassen. Sie beruht auf keiner Grundlage, vermöge deren man das Spiel der in Wirksamkeit gesetzten Stoffe voraussehen könnte. Noch mehr, sie entbehrt des Vortheils über die Ueberreste, welche nach vorgenom-

genommener Abdampfung, oder durch Einwirkung eines neuen Stoffs, in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben, Aufschluſs zu geben.

Wenn in dem obigen Fall gewisse Verhältniſse in den Resultaten eine Ungewiſsheit in Ansehung der Theorie übrig lassen können, so ist dieſs nicht mehr der Fall, wenn die Verbindungen welche sich bilden können, in Ansehung der Auflöslichkeit nicht sehr verschieden sind; dann sind es die verhältniſsmäſsigen Quantitäten der Stoffe, welche die Bildung der verschiedenen Salze bestimmen, sowohl für die erste Krystallisation, als für die folgenden Krystallisationen, durch welche die verhältniſsmäſsigen Quantitäten der Stoffe abegändert werden; so daſs die verschiedene Neigung zu krystallisiren, welche vorhanden seyn kann, ihren Einfluſs auf die successive Bildung der Salze behauptet. Hier ist ein Punkt, wo die Theorie von den ruhenden und zerlegenden Verwandschaften viele Irrthümer veranlassen kann, indem sie den Chemiker verleitet, aus dem Anfang einer Erscheinung auf eine ununterbrochene Folge derselben zu schlieſsen, während sich wirklich eine Folge von entgegengesetzten

Verbindungen bildet, welche von den im Augenblick der Trennung wirksamen Kräften abhängt.

Verbindet man daher die Betrachtung der verschiedenen Auflösbarkeit, und der Quantitäten die man anwendet, oder welche in den verschiedenen Zeitpunkten einer Operation abwechseln, so ist diefs allein hinreichend, die abwechselnde Entstehung solcher Salze zu erklären, bei welchen kein starker Unterschied in der Auflösbarkeit statt findet. Doch kann die gegenseitige Einwirkung der Stoffe, einige Abweichungen in den durch diese Betrachtungen bestimmten Erfolg hervorbringen.

Alle Stoffe die sich in Auflösung befinden, üben gegenseitig eine Kraft auf einander aus, durch welche die Auflöslichkeit derselben vermehrt wird; daher ist es schwer durch die erste Krystallisation jedes Salz im Zustand der Reinigkeit zu erhalten, besonders wenn es an Krystallisationskraft nicht sehr von den übrigen abweicht; eben daher rühren die unkrystallisirbaren Ueberreste, welche man nach den Krystallisationen erhält, wenn sich Salze in einer Flüssigkeit

finden, welche nur wenig Cohaesionskraft besitzen; aber auch in diesem Fall ist die Beachtung der Quantitäten und der Auflösbarkeit hinreichend, das Daseyn und die Zusammensetzung eines unkrystallisirbaren Ueberrestes voraus zu sehen.

Wenn sich Stoffe in Auflösung befinden, so kann ihre gegenseitige Einwirkung verursachen, daſs eine Säure leicht aus einer Verbindung geschieden werden kann, ob sie gleich nach der gewöhnlichen Vorstellungsart die als schwächer angenommene Säure hätte verdrängen sollen.

Man muſs die Unauflösbarkeit nicht als eine absolute Eigenschaft ansehen, sondern als etwas, was einem Stoff in Beziehung auf eine auflösende Flüssigkeit zukommt. So kann eine im Wasser unauflösliche Verbindung diese Eigenschaft verlieren, wenn das Wasser ein Laugensalz aufgelöst enthält.

In allen Versuchen, die ich beschrieben habe, und in vielen andern deren Erwähnung ich für überflüſsig halte, habe ich keine Veränderung in der Sättigung wahrgenommen, weder nach der Mischung von

Neutralsalzen, noch nach der Absonderung entstandener Niederschläge oder Krystallisationen, es müſste denn in den Versuchen *P* und *Q* seyn, welche mit einem metallischen Stoff angestellt wurden. Diese Fortdauer der Neutralisation nach geschehenem Wechsel der Grundlagen, scheint zu beweisen, daſs die Säuern in den Neutralsalzen, welche sie mit verschiedenen alkalischen und erdigen Grundlagen bilden, ein beständiges quantitatives Verhältniſs haben; woraus folgt, daſs, wenn sich z. B. die Schwefelsäure in gröſserm Verhältniſs im schwefelsaurem Kali als in der schwefelsauren Kalkerde findet, nach einem vorgegangenen Wechsel der Grundlagen, auch die Salzsäure eben das quantitative Verhältniſs im salzsauren Kali, und in der salzsauren Kalkerde haben müsse. Dieſs steht aber nicht in Uebereinstimmung mit den Verhältniſsen, welche die Chemiker hin und wieder, für die Bestandtheile der nicht metallischen Salze angeben. Guyton hat über diesen Gegenstand schon mehrere eben so gegründete als wichtige Bemerkungen gemacht, auch führt er Richters Beobachtungen an (Anna-

les de Chimie t. 25. p. 292.) dessen Werk mir aber nicht näher bekannt ist.

Der Satz von welchem Berthollet in dem letzten Absatz dieses §. redet, steht in dem schon 1792. herausgenommenen ersten Theil von Richters Stöchiometrie, S. 124. Guyton las seine hierher gehörige Abhandlung erst 1797. im National-Institut vor, versichert aber in den Annales de Chimie a. a. O. dafs er damals Richters Werk nicht gekannt habe, welches auch oben diese Versicherung wahrscheinlich seyn würde, da Richters Stöchiometrie. selbst in Deutschland, in Ansehung ihres wesentlichen Inhalts, (nicht ohne Schuld des Verfassers), auch jetzt noch ziemlich unbekannt ist, ob sie gleich eine Menge interessanter Untersuchungen, Versuche und Beobachtungen enthält. Ich glaube daher durch einige Erörterungen dieses seiner Folgen wegen wichtigen Satzes, mit besonderer Rücksicht auf Richters Stöchiometrie, mir den Dank der Leser zu verdienen.

Hr. Richter drückt den Satzt a. a. O. auf folgende Art aus: „Wenn zwei neutrale Auflösungen mit einander „vermischt werden, und es erfolgt eine Zersetzung, so „sind die neuentstandenen Producte fast ohne Ausnahme „ebenfalls neutral; sind aber die Auflösungen beide, oder „eine derselben vor der Mischung nicht neutral gewesen, „so sind es auch die nach der Mischung entstandenen „Producte eben so wenig.“ Welche Ausnahmen der Satz habe, finde ich von Hrn. Richter nicht angegeben. Berthollet bemerkt ausdrücklich ein Paar Versuche, bei welchen metallische Salze in der Mischung waren, als anscheinende Ausnahmen. Vielleicht wird man die metallischen Salze ganz ausnehmen müssen. Wenigstens scheint es, dafs der Begriff der Neutralität bei ihnen gar nicht anwendbar sey. Alle mir bekannte metallische Salze rea-

giren, so lange sie flüssig sind, sauer; auch kenne ich kein reines Metalloxyd, das im Wasser auflöslich wäre, und alkalisch reagirte; diefs scheint mir aber zur Möglichkeit der Neutralität eine nothwendige Bedingung zu seyn. Dem sey aber, wie ihm wolle, so darf man nach Richters, Guytons und Bertholtets Versuchen, wenigstens so viel mit völliger Sicherheit annehmen, dafs das Gesetz zwischen allen Salzen, die aus einer Säure, und einer alkalischen Grundlage bestehen, statt finde. Ich komme nun auf die erheblichsten Folgerungen des Satzes.

1. Die Quantitäten zweier alkalischen Grundlagen welche erforderlich sind, um gleiche Theile einer gewifsen Säure zu neutralisiren, verhalten sich eben so gegen einander, als die Quantitäten eben der Grundlagen, welche erforderlich sind, um gleiche Theile von jeder andern Säure zu neutralisiren.

Es mögen *A* und *B* zwei Säuern, *a* und *b* zwei alkalische Grundlagen seyn. Ferner setze man, dafs *Aa* und *Bb* zwei Neutralsalze von solcher Beschaffenheit sind, dafs sie vermischt, durch einen entstehenden Niederschlag, oder durch Krystallisation, wenigstens in gewifsen Perioden der Krystallisation, ihre Grundlagen vertauschen. Endlich nehme man noch bestimmter an, dafs *Aa* und *Bb* gerade zwei solche Portionen der Neutralsalze sind, die wirklich ihre Grundlagen umtauschen, und sich also in die neutralen Verbindungen *Ab*, und *Ba* verwandeln. Unter diesen Voraussetzungen ist klar, dafs *A* vor dem Wechsel der Grundlagen durch die bestimmte Quantität *a*, nach derselben durch *b* neutralisirt werde. Umgekehrt aber wird *B*, nach dem Wechsel durch *a*, und vor demselben durch *b* neutralisirt. So dafs also eben dieselben Quantitäten von *a* und *b*, welche im Stande sind eine gewifse Quantität der Säure *A* zu neutralisiren, auch vermögend seyn müssen, eine andere aber bestimmte Quantität der Säuern *B* zu neutralisiren.

Dafs man in diesem Satz, und dessen Beweis die Wörter Säuern und Grundlagen verwechseln könne, ist von selbst klar.

Dafs aber der Satz ganz allgemein von allen neutralen Verbindungen gelte, auch dann, wenn *Aa* und *Bb* ihre Grundlagen nicht vertauschten, ist daraus klar, weil in diesem Fall gewifs bei dem umgekehrten Versuch, d. h. bei der Vermischung von *Ab*, und *Ba* ein Wechsel der Grundlagen erfolgen wird.

2. Kennt man also von den Neutralitäts-Verhältnifsen der vier Salze *Aa*, *Ab*, *Ba*, *Bb*, dreie durch Versuche, so kann das vierte durch Rechnung gefunden werden. Herr Richter bedient sich dieses Schlufses öfters um ein Neutralitätsverhältnifs zu finden, dessen unmittelbare Bestimmung Schwierigkeiten hatte. Doch hat er in der That die meisten Verhältnifse durch unmittelbare Versuche auszumitteln gesucht.

3. Hätte man durch Versuche ausgemittelt, wieviel von jedem alkalischen Salz und Erde erforderlich sey, um 1000 Theile Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure etc. zu neutralisiren; so würde zwar jede Tafel andere Zahlen enthalten, aber die Zahlen der einen Tafel würden sich doch eben so gegen einander verhalten müssen, als die Zahlen jeder andern Tafel. Eben das würde auch von solchen Tafeln gelten, welche zeigten, wie viel von jeder Säure erforderlich sey, um 1000 Theile Kali, Natron, Ammonium, Kalkerde etc. zu neutralisiren.

Aus diesem Gesichtspunkt hat Hr. Richter vorzüglich diese Materie bearbeitet. Er hat die in der That sehr weitläuftige Arbeit unternommen, jede Säure in ihrem Verhältnifs gegen alle Grundlagen, und umgekehrt, durchzuexperimentiren, und durchzurechnen, und die Resultate in Tabellen darzustellen. Diese Arbeit füllt nicht nur einen sehr grofsen Theil der Stöchiometrie, sondern

auch der zehn Hefte aus, *über die neuern Gegenstände der Chymie,* die in d. J. 1791-1800. herausgenommen sind.

4. Hr. Richter scheint übersehen zu haben, dafs sich diese sämmtlichen Tabellen in eine einzige aus 21 Zahlen in zwei Colummnen verwandeln lassen, woraus sich alle einzelne Richtersche Tabellen, wenn man will, durch bloſse Regeldetri - Exempel wieder hetstellen lassen. Ich setze diese Tabelle her, so wie ich sie aus Hr. Richters neuesten Tabellen (denn mehrere haben nach und nach beträchtliche Abänderungen erlitten), berechnet habe (Man sehe: über die neuern Geg. d. Chymie Heft 8. S. 22. f. 53. ff. Heft 10. S. 211. ff.).

Grundlagen.			Säuern.
Thonerde.	525	427	Fluſsspaths.
Talkerde.	615	577	Kohlensäure.
Ammonium.	672	706	Fettsäure.
Kalkerde.	793	712	Salzsäure.
Natron.	859	755	Kleesäure.
Strontianerde.	1329	979	Phosphorsäure.
Kali.	1605	988	Ameisensäure.
Baryt.	2222	1000	Schwefelsäure.
		1209	Bernsteinsäure.
		1405	Salpetersäure.
		1480	Essigsäure.
		1583	Citronsäure.
		1694	Weinsteinsäure.

Der Sinn dieser Tafel ist folgender: wenn man aus einer der beiden Colummnen einen Stoff nimmt, z. B. aus der ersten Colummne Kali, wobei die Zahl 1605 steht, so zeigen die sämmtlichen Zahlen der zweiten Colummne an, wieviel von jedem Stoff dieser Colummne erforderlich sey, um 1605 Theile Kali zu neutralisiren, So neutralisen sich 1605 Theile Kali, durch 427 Theile Fluſsspathsäure, 577 Theile Kohlensäuren u. s. f. Nimmt man umgekehrt einen Stoff aus der zweiten Colummne,

so zeigen die Zahlen der ersten Colummne an, wieviel von jedem Stoff dieser Colummne erforderlich sey, um jenen zu neutralisiren. Z. B. 1405 Theile Salpetersäure werden neutralisirt, durch 525 Theile Thonerde, 615 Th. Talkerde, u. s. f.

Es können aber die Zahlen eben dieser Tabelle in der That als Repräsentanten ihrer Verwandschaftskräfte angesehen werden, und zwar werden sich bei der obigen Einrichtung der Tafel die Verwandschaftskräfte jeder zwei Stoffe die in einer Colummne stehen gegen jedem Stoff in der andern Colummne, verkehrt wie die beiden Zahlen verhalten, die neben den beiden Stoffen stehen (Man vergleiche Berthollet X, 5. und XV, 10.). Die Verwandschaften des Kali und Natron gegen jede Säure, verhalten sich wie 859 : 1605. Dafs aber dennoch diese Zahlen nicht hinreichend sind, die Erscheinungen der einfachen und doppelten Wahlverwandschaft zu erklären und durch Rechnung zu bestimmen, ergiebt sich unwidersprechlich aus Berthollets Untersuchungen.

Man sieht also, dafs Herrn Richters Stöchiometrie sehr vortreffliche Beiträge zur Theorie der Neutralitätsverhältnifse, und der Verwandschaftskräfte enthält, aber sie enthält auch mehrere ganz unhaltbare Hypothesen, wozu besonders seine Massenruthen gehören, von denen hier noch etwas zu sagen ist.

Hr. Richter ordnet in seinen Tabellen, wie es sehr natürlich ist, und wie wir es oben in der abgekürzten Tabelle gethan haben, die Zahlen nach der Gröfse. Nur macht er in jeder Colummne noch ein Paar Unterabtheilungen, indem er auf der Seite der Grundlagen die drei alkalischen Salze, von den fünf untersuchten Erden, auf der Seite der Säuern aber die Flufsspathsäure, Salzsäure Schwefelsäure und Salpetersäure, von den übrigen achten absondert. Er glaubt, es müsse in der Folge dieser Zah-

len noch ein besonderes Gesetz liegen, und findet nach einigen weitläuftigen Rechnungen, daſs die Zahlen in der Colummne der Grundlagen, als Glieder von arithmetischen, die Zahlen der andern Colummne aber, als Glieder geometrischer Reihen angesehen werden können *).

Das Factum ist richtig, daſs die Zahlen der Tabellen, als Glieder solcher Reihen angesehen werden können: aber darin täuscht sich Hr. Richter, daſs er glaubt, hierdurch ein Gesetz der Neutralitätsverhältnisse oder Verwandschaftskräfte gefunden zu haben. Es ist eine Eigenschaft aller Zahlen, nicht sofern sie Verwandschaftskräfte vorstellen, sondern so fern sie Zahlen sind, daſs man sie als Glieder arithmethischen oder geometrischen Reihen ansehen kann. Daher hätte Hr. Richter gar nicht nöthig gehabt, die gedachten Unterabtheilungen zu machen. Er konnte alle Grundlagen und alle Säuern, wie wir oben gethan haben, zusammenstellen, und doch nach Gefallen die Glieder der einen oder der andern Colummne, als Glieder einer arithmetischen oder geometrischen Reihe vorstellen **). Ja, wenn man sich die Freiheit läſst, von

*) Die Reihe der drei alkalischen Salze stellt es durch a, $a + b$, $a + 5b$; die Reihe der Erden, durch a, $a + b$, $a + 3b$, $a + 9b$, $a + 19b$, die Reihe der vier genannten mineralischen Säuern durch c, cd^3, cd^5, cd^7, die Reihe der übrigen Säuern (mit Ausnahme der Phosphorsäure, X. 218.), durch c, cd^3, cd^4, cd^8, cd^{11}, cd^{14}, cd^{15}, cd^{16}, vor.

**) Da die natürliche Zahlenreihe selbst eine arithmetische Reihe ist, so ist schon daraus klar, daſs man jede Folge ganzer Zahlen als Glieder einer arithmetischen Reihe ansehen könne. — Nimmt man ferner von irgend einer Folge von Zahlen die Logarithmen, so ist klar, daſs auch diese als Glieder einer arithmetischen Reihe angesehen werden können, wodurch die Zahlen selbst als Glieder einer geometrischen Reihe erscheinen.

welcher Hr. Richter öfters Gebrauch macht, die eine oder andere der Zahlen, um einige Einheiten gröfser oder kleiner zu machen, so hat es gar keine Schwierigkeit, sie als Glieder einer Reihe, von einer bestimmtern Form vorstellbar zu machen.

Ich kann diese Materie nicht verlassen, ohne noch den Wunsch zu äufsern, dafs es dem scharfsinnigen Verfasser der Stöchiometrie gefällig seyn möchte, uns einen freien aber gedrängten Auszug seiner Werke, mit Hinweglassung des mathematischen Gewandes, und aller blofs hypothetischen Theorien, zu liefern. Denn es wäre in der That ein Verlust für die Wissenschaft, wenn viele seiner schätzbaren Untersuchungen und Beobachtungen vielleicht ganz unbekannt bleiben sollten; und diefs ist in der That zu befürchten, da den Mathematiker der chemische Inhalt, und dem Chemiker die mathematische Einkleidung, von den Studium dieser Schriften abschreckt.

Zweite Fortsetzung
der
Untersuchungen
über die
Gesetze der Verwandschaft.

Von den metallischen Auflösungen und Niederschlägen.

1. In den beiden vorhergehenden Abhandlungen habe ich hauptsächlich solche Stoffe in Betrachtung gezogen, welche entweder einfach, oder von einer unveränderlichen Zusammensetzung sind. Aber man weiſs, daſs die Metalloxyde, nach den verschiedenen Graden der Oxydation, auch verschiedene Eigenschaften besitzen, welches

nothwendig auf ihre chemische Wirksamkeit Einfluſs haben muſs.

Der Zweck der gegenwärtigen Abhandlung ist, diesen Einfluſs näher zu untersuchen, und überhaupt diese Wirksamkeit, mit der Wirksamkeit anderer Stoffe in Vergleichung zu stellen, sofern diese Wirksamkeit von den Eigenschaften, mit welchen ich mich oben (Abschnitt 13.) beschäftigt habe, unabhängig ist.

Die Auflösungen und Fällungen des Quecksilbers schienen mir eine vorzügliche Aufmerksamkeit zu verdienen, weil die Chemiker dieselben mit besonderer Sorgfalt beobachtet haben, und weil es leicht ist die Beschaffenheit derselben zu bestimmen.

2. Fourcroy hat in den Memoiren der Acad. der Wissensch. von 1790. die Beschreibung vom einem schwefelsauren Quecksilber geliefert, wovon er beweist, daſs es dem milden (salzsauren) Quecksilber anlog sey. Er zeigt, daſs das schwefelsaure Quecksilber, besonders wenn man einen Grad von Wärme anwendet, bei welchem keine vollständige Austrockung der Schwefelsäure und

des Quecksilbers statt findet, sich durch die Wirkung des Wassers in zwei schwefelsaure Salze theilt, wovon man das eine ein oxygenirtes, das andere ein mildes schwefelsaures Salz nennen kann. Ein einfaches Mittel die letzte Verbindung zu erhalten, besteht darin, daſs man die Schwefelsäure, womit man das Quecksilber behandelt, durch ungefähr gleiche Theile Wasser schwächt, und die Mischung kochen läſst. Es entwickelt sich dann wenig unvollkommne Schwefelsäure, und statt des oxygenirten schwefelsauren Quecksilbers, erhält man das erwähnte Salz, mit dessen Eigenschaften uns Fourcroy bekannt gemacht hat.

Bei der Bestimmung des Verhältnisses von den Bestandtheilen dieses milden schwefelsauren Quecksilbers, setzt Fourcroy das Verhältniſs des darin befindlichen Sauerstoffs, auf 0,05. Aber er setzt voraus, daſs bei der Zersetzung dieses Salzes durch Kali, der Niederschlag aus reinem Quecksilberoxyd bestehe. Allein die metallischen Niederschläge behalten immer einen Theil der Säure an sich, den er aus der Acht gelassen

hat. Ich glaube daher aus seinem Versuch folgern zu müssen, daſs das Verhältniſs des Sauerstoffs etwas gröſser sey. Ich erinnere überhaupt bei dieser Gelegenheit, daſs man bei sehr vielen von den Chemikern in neuern Zeiten gemachten Bestimmungen, diese Betrachtung aus der Acht gelassen hat, wodurch die Bestimmungen bis auf einen gewissen Punkt unsicher werden.

Das milde schwefelsaure Quecksilber bildet eine beständige Zusammensetzung, welche nicht durch Wasser zersetzt werden kann, wie das oxygenirte schwefelsaure Quecksilber, über welches ich noch einige Bemerkungen zu machen habe.

Wenn man sich des von Fourcroy angegebenen Verfahrens bedient, d. h. wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Quecksilber sieden läſst, die Arbeit aber nicht bis zur Trockne fortsetzt, so erhält man eine weiſse Masse, welche aus mildem und oxygenirten schwefelsauren Quecksilber zusammengesetzt ist. Dann kann man durch wiederholtes Aussüſsen mit einer kleinen Menge Wasser, nach seiner Vorschrift, die überschüssige Säure, wodurch das oxygenirte und

ein Theil des milden Salzes aufgelöst erhalten wird, hinwegschaffen.

Treibt man die Arbeit weiter, oder setzt man das milde Salz einem hinreichenden Wärmegrad aus, so entweicht eine viel größere Menge von unvollkommner Schwefelsäure. Das Quecksilber wird hierbei zu stark oxydirt, um das milde Salz bilden zu können, und die ganze Verbindung geht in den Zustand des oxygenirten Salzes über, aber mit veränderlichem Verhältniſs der Schwefelsäure. Wir wollen den Zustand dieses Salzes untersuchen, in welchem es sich befindet, wenn man die Arbeit bis zur Trockne getrieben hat, und wo man folglich annehmen kann, daſs keine überschüſsige Säure vorhanden sey.

In diesem Zustand bewirkt das Wasser eine Scheidung in diesem Salze. Die vorher weiſse Masse wird gelb, die Flüssigkeit wird sehr sauer, und enthält einen Theil des Salzes aufgelöst. Es bilden sich die Salze, welche man seit Rouelle, Salze mit zu viel, und mit zu wenig Säure nennt. Aber das Verhältniſs beider Salze ist veränderlich, 1) nach der Menge der Säure, welche das unge-

zersetzte Salz behalten hatte, 2) nach der Menge des angewendeten Wassers, 3) nach Verhältniſs der Temperatur, denn die Wärme vereinigt hier ihre Wirkung, mit der Wirkung des Auflösungsmittels.

Wenn man statt des bloſsen Wassers eine alkalische Auflösung anwendet, welche weit stärker als das reine Wasser, auf die Säure wirkt, so bilden sich zwei verschiedene Verbindungen, eine, die beinahe gänzlich aus bloſsem Oxyd besteht, und die andere welche den gröſsern Theil der Säure enthält. Der Niederschlag welcher sich hier bildet unterscheidet sich von dem durch bloſses Wasser hervorgebrachten, durch die viel kleinere Menge von Säure die er enthält, und welche von dem Grad der Concentration abhängt, in welchem sich die auf ihn wirkende alkalische Flüssigkeit befindet.

Hat das oxygenirte schwefelsaure Quecksilber einem beträchtlichen Ueberschuſs von Säure behalten, so kann die Wirksamkeit der Säure durch das Wasser so geschwächt werden, daſs gar keine Scheidung erfolgt.

3. Ich habe bis jetzt angenommen, daſs es nur zwei Arten von schwefelsaurem Queck-

silber gebe, eine, welche die möglichst kleinste, und die andere, welche die möglichst gröſste Menge von Sauerstoff enthalte. Aber es ist augenscheinlich, daſs dieſs nur die beiden äuſsersten festen Gränzen sind, zwischen denen sehr viele Grade der Oxydation möglich sind. Die Eigenschaften des Salzes für alle diese Zwischengrade, sind auf eine solche Art verschieden, daſs man nicht im Stande ist, seine besondern Eigenheiten anzugeben, wofern nicht wenigstens sowohl der Grad der Oxydation, als das Verhältniſs der Säure genau bestimmt ist.

Was ich hier über dergleichen Zwischengrade der Oxydation bemerkt habe, findet auch bei andern metallishen Salzen seine Anwendung, z. B. bei dem schwefelsauren Eisen, wo man auch bloſs zwei äuſserste bestimmte Gränzen, den der schwächsten, und den der stärksten Oxydation, angeben kann.

4. Schon Bergman hat die Bemerkung gemacht, daſs die Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure, wenn sie in der Kälte bereitet worden, andere Eigenschaften zeigt, als die warm bereitete Auflösung, und in seiner vortrefflichen Abhandlung über die

Analyse der Gewässer bemerkt er, dafs die erste nicht so leicht mit Auflösungen welche Schwefelsäure enthalten, einen Niederschlag macht, und dafs der entstehende Niederschlag weifs, derjenige hingegen der sich in der warm bereiteten Auflösung bildet, gelb ist. Der Grund ist klar: der erste Niederschlag ist mildes schwefelsaures Quecksilber welches weifs, und im Wasser auflöslicher ist; der letztere hingegen ist oxygenirtes schwefelsaures Quecksilber.

Wenn man salpetersaures Quecksilber durch Hülfe der Wärme bereitet, so entbindet sich anfänglich Salpetergas, aber es tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Entbindung nachläfst, und wo man wahrnimmt, dafs sich das Quecksilber fast ohne alle Erzeugung von Salpetergas auflöst. Ich verdanke diese Beobachtung dem Bürger Gay, einem jungen Chemiker aus der polytechnischen Schule, der mit vielem Eifer grofsen Scharfsinn verbindet. Man sieht also, dafs sich durch Hülfe der Wärme ein oxygenirtes salpetersaures Quecksilber bildet, welches sich, wenn die Arbeit nicht unterbrochen wird, sogleich mit neuem Quecksilber verbindet, so wie

bei einer andern Arbeit, das oxygenirte salzsaure Quecksilber sich mit einer neuen Quantität des Metalls verbindet *). Aber in dem flüſsigen salpetersauren Quecksilber läſst sich kein bestimmtes Verhältniſs der mehreren oder mindern Oxydation angeben. Es scheint daſs alle Zwischenverhältniſse vorhanden seyn können, eben so, wie bei dem schwefelsauren Quecksilber.

Wenn man die salpetersaure Auflösung, durch salzsaures Natron fället, so erhält man salzsaure Quecksilbersalze, welche nach der Oxydation des Quecksilbers verschieden ausfallen. Ist die salpetersaure Auflösung wenig oxydirt, so erhält man einen weiſsen Niederschlag, welcher einen Antheil Salpetersäure an sich hält, der in Salzsäure nicht auflös-

*) Eine Beobachtung von Fourcroy zeigt, daſs das oxygenirte schwefelsaure Quecksilber, wenn man es mit Wasser und mehrern Quecksilber ins kochen versetzt, auf das Metall selbst wirkt; es muſs daher in den Zustand des milden schwefelsauren Quecksilbers übergehen. Das corrosive salzsaure Quecksilber, wenn es in Wasser aufgelöst wird, wirkt nicht mehr auf das Metall selbst; aber wenn man es trocken mit mehrerem Quecksilber reibt, so fängt es an sich mit demselben zu verbinden, und seinen Sauerstoff zu theilen; das ganze Gemisch wird gleichförmig vermittelst der Sublimation. Anm. d. Orig.

lich ist, und der sich in concentrirter Salpetersäure nur mit reichlicher Entwickelung von Salpetergas auflöst. Aus der warm bereiteten Auflösung hingegen erhält man einen gelblichen Niederschlag, der in der Salzsäure unauflöslich ist, sich aber in der Salpetersäure leicht, und unter der Entbindung von wenig Salpetergas auflöst. Die Flüssigkeit welche sich über diesem Niederschlag befindet, giebt durch Abdampfung einen kleinen Theil von corrosivem salzsauren Quecksilber.

Macht man den Versuch mit einer solchen salpetersauren Auflösung, worin das Quecksilber aufs stärkste oxydirt ist, ohne wieder mit neuem metallischen Quecksilber in Berührung gekommen zu seyn, so erhält man, wenn die Auflösung mit einer hinlänglichen Menge Wasser verdünnt ist, gar keinen Niederschlag, sondern alles Quecksilber ist im Stande das ätzende salzsaure Salz zu bilden. Doch erhält man in diesem Fall *) eine gröſsere, oder geringere Menge, und bisweilen gar nichts, je nachdem man mehr oder weniger salzsaures Natron angewendet

*) Durch Abdampfung und Krystallisation. F.

hat: denn das ätzende salzsaure Quecksilber hat die Eigenheit mit salpetersaurem Natron, ein vierfaches Salz zu bilden.

Diefs Quadrupelsalz bildet rhomboidalische Krystallen von ansehnlicher Gröfse, die auf ihrer Oberfläche gestreift sind. Es verpufft auf glühenden Kohlen. Setzt man es in einer Retorte einer hinlänglichen Wärme aus, so sondert sich alles Salz unter der Gestalt des ätzenden salzsauren Quecksilbers ab; der Rückstand ist salpetersaures Natron, mit einem kleinen Antheil von Salzsäure. Es wird folglich die Absonderung bestimmt, durch die Flüchtigkeit des ätzenden Salzes, und durch den Unterschied der Verwandschaftskraft von Salpetersäure und Salzsäure gegen Quecksilberoxyd.

Nach der Krystallisation dieses Salzes, erhält man ein anderes in kleinen Nadeln, welches ein zusammengesetztes Salz, mit einem viel gröfsern Gehalt von Quecksilber zu seyn scheint.

Es ist nicht möglich etwas festes über den Erfolg zu bestimmen, den jede Mischung von stark oxydirtem salpetersaurem Queck-

silber, und salzsaurem Natron haben muſs, weil dasselbe nach dem Verhältniſs der wirkenden Stoffe verschieden ausfällt.

Aetzendes salzsaures Quecksilber mit vier Theilen salzsaurem Natron vermischt, gab ein Tripelsalz welches viel auflöslicher war, als das ätzende salzsaure Quecksilber.

Alle diese Bemerkungen zeigen, daſs die salpetersaure Quecksilberauflösung dieses Metall in allen Stufen der Oxydation enthalten kann, vom niedrigsten an bis zu dem höchsten, der zu der Entstehung des ätzenden salzsauren Quecksilbers erforderlich ist; daſs sie aber nach den verschiedenen Graden der Oxydation verschiedene Eigenschaften besitzt.

5. Fourcroy stellt als Grundsatz auf, daſs alle metallischen Oxyde, den Säuren eben die Farbe mittheilen welche sie selbst haben, und er schlieſst daher, daſs wenn ein Quecksilberniederschlag aus einem weiſsen Salze, eine andere Farbe hat, eine Veränderung in der Oxydation vorgegangen sey. Diese Meinung scheint mir nicht gegründet.

Ich habe rothes Quecksilberoxyd in Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung erfolgte mit

Leichtigkeit und ohne alle Entwicklung von Sauerstoffgas, oder von oxygenirten salzsaurem Gas. Es bildeten sich in der Auflösung freiwillig schöne Krystallen von ätzendem salzsauren Quecksilber. Im Vorbeigehen bemerke ich, daſs mir dieses Verfahren zur Bereitung des ätzenden Quecksilbersalzes das einfachste und am wenigsten kostbare zu seyn scheint.

Die Verbindung welche ich auf diese Art hervorgebracht hatte, enthielt das rothe Quecksilberoxyd mit allem seinen Sauerstoff, und dennoch hatte sie gar keine Farbe. Mit Ammonium würde sie einen weiſsen Niederschlag, mit Kalk und den andern Laugensalzen einen mehr oder weniger orangefarbenen gegeben haben.

Das rothe Quecksilberoxyd löst sich sehr leicht in Salpetersäure auf, ohne daſs sich Sauerstoffgas entwickelt. Diese Auflösung krystallisirt, und bildet ein weiſses Salz; enthält sie keinen hinlänglichen Ueberschuſs von Säure, so giebt sie mit bloſsem Wasser einen weiſsen Niederschlag, mit einer gröſseren Menge von frisch destillirtem Wasser, einen gelben Niederschlag; mit Kalkerde

und den feuerbeständigen Laugensalzen einen Niederschlag von einer gelben, mehr oder weniger dunkeln Farbe.

Ein Oxyd kann demnach weiſse Salze bilden, und selbst andere Farben annehmen, ohne irgend eine Veränderung in der Oxydation zu erleiden.

6. Mehrere Chemiker haben die Beobachtung gemacht, daſs die Salzsäure geneigter ist als Salpetersäure und Schwefelsäure, sich mit stark oxydirten Metallen zu verbinden. Fourcroy hat sich dieser Beobachtung, zur Erklärung mehrerer Erscheinungen, mit Vortheil bedient. In dem Mem. der Acad. von 1790., drückt er sich p. 380 hierüber so aus. „Jede Säure erfordert ein gewiſses Verhältniſs des Sauerstoffs im Metall, „um sich damit zu vereinigen; die Salzsäure „verbindet sich in der Regel nur mit sehr „stark oxydirten Metallen; im ätzenden salzsauren Quecksilber scheint dieses Metall „stärker oxydirt zu seyn, als im salpetersauren Quecksilber." Ich werde mir einige Bemerkungen über diese Behauptungen meines gelehrten Collegen erlauben.

Es scheint mir nicht genau gesagt, daſs jede Säure ein gewiſses Verhältniſs des Sauerstoffs in den Metallen erfordere, um sich damit zu vereinigen. Die Salpetersäure, die Schwefelsäure, und die Salzsäure verbinden sich mit dem Quecksilber, von der niedrigsten bis zur höchsten Oxydation, und in Ansehung der Salzsäure ist es hauptsächlich diese Reihe von Verbindungen, worauf der Unterschied aller pharmacentischen Praeparate vom ätzenden Sublimat an, bis zur Mercurial-Panucee, beruht; aber darin zeigt sich ein Unterschied, daſs die Verbindung der Schwefelsäure, und Salpetersäure mit stark oxydirten Quecksilber sehr schwach, und viel leichter zersetzbar ist, selbst durch bloſses Wasser, als die Verbindung mit Salzsäure, welche im Gegentheil sehr beständig ist.

Wenn man seine Aufmerksamkeit auf diejenigen Metalle richtet, welche fähig sind den Sauerstoff in groſser Menge mit sich zu verbinden, dergleichen das Eisen, das Zinn, und das Spieſsglanzmetall sind, so bemerkt man ein ähnliches Verhalten gegen die Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure.

Denn die Wirkung der beiden ersten nimmt in eben dem Verhältniſs ab, in welchem die Oxydation wächst, und wird bisweilen so schwach, daſs sie das zu stark oxydirte Metall gänzlich absetzen, oder es gar nicht auflösen. Die Salzsäure hingegen löst sie auf, und behält sie in aufgelösten Zustand, so daſs man nicht unterscheiden kann, ob ihre Wirkung durch eine stärkere Oxydation geschwächt, oder im Gegentheil verstärkt werde.

Es läſst sich eine wahrscheinliche Erklärung von diesem Verhalten der genannten drei Säuern geben. Der Schwefel und der Stickstoff, als Grundlagen der beiden ersten, finden sich in denselben mit Sauerstoff gesättigt, daher muſs ihre abgeleitete Verwandschaft gegen stark oxydirte Stoffe sehr schwach seyn. Die Salzsäure aber, welche nur einen geringen Antheil von Sauerstoff zu enthalten scheint, muſs daher weit stärker geneigt seyn, sich mit oxydirten Stoffen zu verbinden.

7. Ich habe bisher angenommen, daſs sich die verschiedenen Alkalien, mit einem sich niederschlagenden Metalloxyd in die Säure der Auflösung theilen. Dieſs ist nicht gera-

dezu auf das Ammonium anzuwenden, welches sich unter gewissen Umständen zersetzt, und dadurch die Beschaffenheit der Niederschläge abändert, wie dieſs besonders Fourcroy gezeigt hat. Aber es finden in Ansehung dieser Eigenschaft gewisse Modificationen statt, welche eine besondere Aufmerksamkeit erfordern.

Bayen's Versuche haben es auſser Zweifel gesetzt, daſs die Niederschläge aus dem salpetersauren, und salzsauren Quecksilberauflösungen eine gröſsere oder geringere Menge der Säure enthalten. Setzt man daher die Niederschläge aus salpetersauren Auflösungen einer hinlänglichen Wärme aus, so entbindet sich aus ihnen Salpetergas; und wenn man mit Niederschlägen aus salzsauren Auflösungen eben die Arbeit vornimmt, so sublimirt sich eine gröſsere oder kleinere Menge von einem unauflöslichen salzsauren Quecksilberoxyd. Ich werde zu meinen schon im vorigen hierüber vorgelegten Bemerkungen (Abs. 13. §. 1.), hier noch einiges hinzufügen.

Wenn man das oxygenirte salzsaure Quecksilber zersetzt, und dazu genau nur

so viel kohlensaures Natron anwendet, als nöthig ist, den Niederschlag zu bewirken, so enthält der Niederschlag Salzsäure, Kohlensäure, und Quecksilberoxyd im Uebermaafs. Setzt man daher denselben der Wirkung der Wärme aus, so entbindet sich kohlensaures Gas, und Sauerstoffgas; ungefähr die Hälfte des Quecksilbers wird reducirt; und der Ueberrest sublimirt sich in Verbindung mit der Salzsäure, die mit dem Oxyd in Verbindung geblieben war, und bildet damit das von Bayen beobachtete salzsaure Quecksilber. Die Flüssigkeit welche über dem Niederschlag bleibt, giebt durch Abdampfung, zuerst kohlensaures Natron, und dann einen Theil Tripelsalz in welchem das Natron vorwaltet.

Das kohlensaure Kali giebt andere Erscheinungen. Es ist nur eine geringe Menge desselben nöthig, um allen Niederschlag *) aus der Auflösung des ätzenden salzsauren Quecksilbers hervorzubringen; aber das Gewicht dieses Niederschlags ist noch nicht die Hälfte desjenigen, den man durch kohlen-

*) Der entstehen kann. F.

saures Natron erhält. Wird dieser Niederschlag der Wirkung der Wärme ausgesetzt, so entbindet sich kohlensaures Gas, und es sublimirt sich beinahe gänzlich in dem Zustande eines salzsauren Quecksilbers mit Mangel an Säure; nur eine sehr geringe Menge kehrt in den metallischen Zustand zurück. Die Flüssigkeit welche über dem Niederschlag bleibt, zeigt mit Säuern kein Aufbrausen, so daſs hier die sämmtliche Kohlensäure in dem Niederschlag mit dem Oxyd verbunden ist, und überdieſs ungefähr doppelt so viel Salzsäure, als in dem durch kohlensaures Natron gemachten Niederschlag. Die Flüssigkeit giebt durch Abdampfung ein Tripelsalz, welches im Wasser auflöslicher ist, als das oxygenirte salzsaure Quecksilber. Dieſs Salz krystallisirt in seidenartigen Nadeln.

Das kohlensaure Ammonium verursacht ein Aufbrausen, indem es das ätzende salzsaure Quecksilber zersetzt, und man findet hernach keine Kohlensäure, weder in dem Niederschlag, noch in der überstehenden Flüssigkeit. Das Gewicht des Niederschlags beträgt ungefähr fünf Sechstheile des zersetzten Salzes. Vermischt man ihn mit

Kalkerde, so entbindet sich Ammonium. Setzt man ihn dem Feuer aus, so zersetzt sich das Ammonium, und man erhält nichts als Stickgas; alles Quecksilber sublimirt sich, ohne Reduction; aber man sieht, dafs das Quecksilber in diesem Sublimat nicht so stark oxydirt seyn kann, als wenn man den durch feuerbeständige Laugensalze, oder Kalkerde gemachten Niederschlag sublimirt, indem es einen Theil seines Sauerstoffs durch die Zersetzung des Ammoniums verliert. Die Flüssigkeit über dem Niederschlag enthält eine Verbindung von Quecksilberoxyd, Salzsäure und Ammonium.

Die Fällung durch ätzenden Ammonium zeigt eben die Erscheinungen, das Aufbrausen ausgenommen.

8. Richtet man seine Aufmerksamkeit auf die übrigen metallischen Auflösungen und Niederschläge, so findet man auch in ihnen leicht die charakteristischen Erscheinungen des Quecksilbers wieder, wenn man die Modificationen abrechnet, welche von den besondern Eigenschaften eines jeden Oxyds abhängig sind. Ich glaube daher folgende Grundsätze aufstellen zu können.

1) Die Säuern wirken auf die metallischen Oxyde, wie auf andere Stoffe, nicht im Verhältniſs der bloſsen Verwandschaftskräfte, sondern ihrer Masse: denn wenn ein Metall schwerauflöslich, oder unauflöslich geworden ist, so kann es doch durch ein Uebermaaſs von Säure aufgelöst werden, oder vermittelst dieses Ueberschusses eine dauerhaftere Verbindung bilden.

2) Wenn man ein metallisches Salz zersetzt, so bewirkt das Laugensalz oder die alkalische Erde, deren man sich bedient, eine Theilung der Säure, die desto weiter schreitet, je gröſser die Wirksamkeit des alkalischen Stoffes ist. Ist die metallische Verbindung schwach, so ist das Wasser hinreichend sie zu zersetzen, dann bilden sich Salze mit Uebermaaſse und mit Mangel an Säuern. In diesem Punkt folgen die Metalloxyde eben den Gesetzen, als andere Stoffe. Doch geschieht es bisweilen, daſs die alkalische Grundlage, welche man hinzusetzt, keine Theilung der Säure bewirkt, sondern daſs im Gegentheil, das Fällungsmittel sich zwischen dem Metalloxyd und der Säure theilt, wie z. B. wenn ammonisirtes Gold (Knallgold) verfertigt. Bisweilen bilden auch, das

Fäl-

Fällungsmittel, die Säure und das metallische Oxyd, zwei zusammengesetzte Verbindungen, wovon die eine unauflöslich ist, die andere aber flüssig bleibt, wovon wir Beispiele in der Zersetzung des ätzenden salzsauren Quecksilbers durch Ammonium, und in den oben (Forts. I. §. 10. 11.) beschriebenen Versuchen gehabt haben.

Es ist aber überhaupt, und jetzt besonders in Rücksicht der metallischen Auflösungen zu merken, daſs man in Gedanken den Stoff, welchen man unter dem Namen des Fällungsmittels anwendet, nicht von der Flüssigkeit in welcher die Fällung vorgeht, gleichsam absondern, sondern daſs man seine Aufmerksamkeit gleichförmig auf alle vorhandenen Stoffe, welche nur Verbindungen bilden können, richten müsse.

3) Die gefärbten Oxyde können ungefärbte Verbindungen bilden. Tritt aber eine solche Verbindung einen Theil der Säure, die sie enthielt, ab, so kehrt die Farbe des Oxyds, in dem Maaſse wie die Säure entweicht, wieder zurück, so daſs diese Farbe ein Kennzeichen des noch vorhandenen Grades der Verbindung ist, vorausgesetzt, daſs

kein Umstand eingetreten sey, der eine Veränderung in dem Zustande der Oxydation hätte bewirken können.

4) Die metallischen Oxyde lassen sich nicht unter einander vergleichen, man müſste denn einen bestimmten Grad der Oxydation dabei zum Grunde legen. Alle Verbindungen, welche sie bilden können, sind nicht allein in Ansehung der Oxydation veränderlich, sondern auch in Ansehung des Verhältniſses der Säure welche sie enthalten, auſser wenn dieſs Verhältniſs durch eine Krystallisation bestimmt ist. In Ansehung der Oxydation giebt es nur zwei äuſserste Punkte, die man als beständig ansehen kann, den der schwächsten, und den der stärksten Oxydation.

Hieraus folgt, daſs die metallischen Verbindungen, in welchen das Verhältniſs des Sauerstoffs, und der Säure unbestimmt ist, durch Kunstwörter, nur auf eine unbestimmte und schwankende Art bezeichnet werden können.

5) Die Säuren beobachten nicht einerlei Verwandschaftsordnung in Rücksicht auf die verschiedenen Stufen der Oxydation. Es

giebt Säuern, deren Verwandschaft mit der Oxydation abnimmt, wohin die Schwefelsäure und Salpetersäure gehören; es giebt andere, wo sie mit der Oxydation sogar zuzunehmen scheint, wohin die Salzsäure gehört. Man sieht also, daſs die Anmaſsung, die Verwandschaft der Metalle gegen die verschiedenen Säuern, unabhängig von allen hier vorgetragenen Betrachtungen, zu classificiren, und sie als beständige Kräfte anzusehen, keinen sichern Grund unter sich hat.

6) Wenn metallische Auflösungen mit andern Salzen vermischt werden, so kann der Erfolg der zusammengesetzten Verwandschaft, nach Verhältniſs der angewendeten Salze verschieden ausfallen, und dieſs einstimmig mit dem was oben (Forts. II.) vorgetragen worden. Sowohl das Verhältniſs des Sauerstoffs in einem Metalloxyd, als das Verhältniſs der Säure in einer Auflösung, und das Verhältniſs des beigemischten Salzes, haben sämmtlich auf die neuen Verbindungen, welche sich bilden, Einfluſs.

Man erkennt in der chemischen Wirksamkeit der metallischen Auflösungen die Gesetze wieder, welche wir in der Wirksam-

keit anderer Stoffe entdeckt haben. Doch macht die Oxydation die Verwandschaft der Metalle, sowohl gegen die Säuren, als gegen andere Stoffe, veränderlicher, und vervielfältigt gleichsam in den Metallen das Vermögen Verbindungen zu bilden. Hierdurch wird der Erfolg bisweilen so verwickelt, daſs zwar eine genaue Aufmerksamkeit auf die vorliegenden Thatsachen, die Umstände unterscheiden kann, welche den Erfolg bestimmten, die Theorie aber nicht im Stande ist, aus bloſser Betrachtung der bekannten Eigenschaften, den Erfolg vorauszusehen, wie sie dieſs in Ansehung anderer Stoffe leisten kann, wo das Spiel der Kräfte von einer kleinern Anzahl von Bedingungen abhängig ist.

9. Der Einfluſs des Grades der Oxydation, zeigt sich auch, wenn man metallische Oxyde und Niederschläge unter einander vergleicht. Bayen hat die Beobachtung gemacht, daſs mehrere Quecksilberniederschläge, so wie das rothe Oxyd, stark, aber doch mit ungleicher Stärke, verknallen, wenn man sie mit Schwefel vermengt der Hitze aussetzt, daſs aber einige andere Niederschläge

diese Eigenschaft nicht haben. Er hat uns aber keinen Grund, weder von der Erscheinung selbst, noch von der Ausnahme angegeben. Es scheint mir unzweifelhaft, dafs diese Eigenschaft einiger Quecksilberoxyde und Niederschläge ihren Grund darin habe, dafs der Sauerstoff derselben mehr Wärmestoff enthalte, als in der Verbindung die er mit Schwefel bildet, d. h. in der Schwefelsäure. Der Erfolg ist daher von der Art, als bei dem salpetersauren, und dem oxygenirten salzsauren Kali, nur ist er schwächer. Aber bei dem ätzenden salzsauren Quecksilber, kann blofs ein gewisser Theil als nicht verbunden mit der Salzsäure angesehen werden; und blofs dieser ist es, der durch die Wirkung der Wärme reducirt wird, und daher eine Verknallung bewirken könnte. Diejenigen Niederschläge also, welche so viel Salzsäure an sich halten, dafs nur eine geringe Reduction durch die Hitze erfolgen kann, sind auch keiner Verknallung fähig. Von dieser Art sind wirklich die Niederschläge, welche durch ätzendes oder kohlensaures Ammonium, und durch kohlensaures Kali gemacht werden.

Die von Bayen gemachte Entdeckung ist also der verknallenden Eigenschaft des ammonisirten Goldes und Silbers ganz analog; aber man nimmt sie bei keinen andern Metalloxyden und Niederschlägen wahr. Der Sauerstoff muſs daher in den letztern weit weniger Wärmestoff enthalten.

10. Diejenigen Eigenschaften welche von der Oxydation abhängen, sind demnach bei jedem Metall im Verhältniſs des Sauerstoffgehalts verschieden. Was aber diejenigen Eigenschaften betrifft, welche von den Zustand der Verdichtung des Sauerstoffs abhängen, so ist in ihnen der Grund solcher Erscheinungen zu suchen, die sich aus den Veränderungen denen die Verbindungen elastischer Stoffe unterworfen sind, erklären lassen (Abs. XIV. §. 12 — 15.).

Versuch

einer

synthetischen Darstellung

von

Berthollet's Theorie.

Versuch
einer
synthetischen Darstellung
von
Berthollet's Theorie.

I. *Zweck dieses Versuchs.*

1. Außer dem Gebiete der reinen Mathematik, kann und darf der nächste und unmittelbare Zweck eines synthetischen Vortrags, einzig und allein die leichte Uebersicht einer schon befestigten, oder als richtig angenommenen Theorie, seyn.

2. Die erste Begründung einer Theorie hingegen, darf (außer drm Gebiete der reinen Mathematik) auf keinem andern als dem analytischen Weg unternommen werden, und selbst im Gebiete der Mathematik, ist die Ordnung des Denkens bei dem Erfinder allezeit analytisch; aber er darf in jedem Fall

synthetisch vortragen, was er auf jenem Wege gefunden hat.

3. Berthollet's Schrift enthält, vom zweiten Abschnitt an, ein sehr deutliches und vortreffliches Beispiel des analytischen Vortrags, und eben dadurch ein Muster der ächten, und einzig zuläſsigen Art, wie eine neue Theorie (auſser den Gränzen der Mathematik) begründet werden muſs. Ich sage, vom zweiten Abschnitt an: denn im ersten stellt zwar Berthollet einen der einfachsten Lehrsätze seiner Theorie auf, aber offenbar bloſs historisch, und nur um der Aufmerksamkeit des Lesers eine bestimmte Richtung zu geben. Vom zweiten Abschnitt an hingegen, stellt er Reihen von Thatsachen, mit Raisonnement vermischt, auf. Und zwar wählt er zuerst Versuche, in welchen die eigentlichen Verwandschaftskräfte eine überwiegende Wirksamkeit haben, und zeigt, daſs in allen diesen Fällen das nicht geschieht, was nach der bisherigen Theorie geschehen sollte, daſs hingegen in allen etwas dem ähnliches geschieht, was nach dem im ersten Abschnitt aufgestellten Satz geschehen muſs. Dann wählt er andere Versuche, wo Cohaesionskräfte, Elasticitäten, Wärme und andere Kräfte eine überwiegende Wirksamkeit haben, und zeigt, wie durch sie die Wirkungen der Verwandschaftskräfte modificirt werden. Er *analysirt* also die *Thatsachen* die vor ihm lagen, und gelangt auf diesem Wege zu allgemeinen und einfachen Ansichten. Im letzten Abschnitt stellt er diese zusammen, und endet also mit dem, womit ein synthetischer Vortrag würde anfangen müſsen.

Verstattete es der Raum, so würde sich zeigen lassen, daſs Kepler, Galilaei, Newton, Lavoisier, kurz alle denen wir die gröſsten Erweiterungen in der Naturlehre verdanken, auf keinem andern Wege zu den Entdeckungen gelangt sind, durch welche sie sich unsterbliches Verdienst erworben haben.

4. Aber es hat von jeher, bis auf den heutigen Tag, auch Philosophen und Naturforscher gegeben, welche gerade auf dem entgegengesetzten Wege die Wissenschaften nicht nur zu erweitern, sondern sogar zu vollenden versucht haben. Ohne sich durch lange Reihen mühsamer Versuche, und Beobachtungen durchzuarbeiten, sprangen sie durch die bloſse Schnellkraft ihres Genies gleich zu der Höhe einfacher Begriffe, und allgemeiner Grundsätze hinauf, und versuchten von da aus ein System der ganzen Wissenschaft vom Giebel anfangend, bis auf den Grund herunter zu erbauen. So faſste Epikur, aus flüchtiger und einseitiger Beachtung der Naturerscheinungen, die Idée, daſs es in der Natur keine Veränderung als Bewegung gebe, und mit Hülfe dieses Grundsatzes (der noch jetzt in manchen Büchern und Köpfen spuckt), baute er sein bekanntes atomistisches System zusammen. So sprang Cartesius, von der Wahrnehmung so vieler Kreisbewegungen in der Natur, zu der Idée hinauf, es müsse ein Element geben, das durch innere Nothwendigkeit sich in stäten wirbelnden Bewegungen um gewiſse Mittelpunkte befinde, und aus diesem Grundsatz baute er eine Erklärung aller Naturerscheinungen zusammen.

Ich enthalte mich neuere Beispiele zu erwähnen. Aber es ist, dünkt mich, klar, daſs jeder der uns aus den noch lange nicht berichtigten Begriffen von Materie und Körper, eine Naturlehre construiren will, in der Methode nichts anders thue, als was Epikur und Cartesius thaten. Nur wird der Versuch, wenn es das Werk eines consequenten Kopfs ist, täuschender und gleichsam genugthuender ausfallen, weil das Feld der Erfahrung von welchem er doch im Grunde aufsteigen, und zu dem er auf dem synthetischen Wege wieder zurückkommen muſs, viel gröſser und bearbeiteter ist, als das Feld, welches jene vor sich hatten. Aus eben dem Grunde war Cartesius Versuch unendlich scheinbarer, als Epikurs Träume, aber seine Methode war darum nicht um ein Haar besser.

5. Daſs in der reinen Mathematik der synthetische Vortrag nicht nur zur Uebersicht, sondern auch zur Begründung einer Theorie der zweckmäſsigste ist, davon liegt der Grund in der absoluten Bestimmtheit deren alle mathematische Begriffe, die einfachsten wie die zusammengesetztesten, fähig sind. Diese Bestimmtheit macht völlig feste (und zwar nicht bloſs formale) Grundsätze, und durch sie die synthetische Begründung jeder Theorie möglich. In jedem andern Felde der menschlichen Erkenntniſs hingegen, es sey speculativ, oder empirisch, ist diese absolute Bestimmtheit und Erschöpfung der Begriffe unerreichbar, ob man gleich in gewiſsen Feldern wähnt im Besitz derselben zu seyn. In Ansehung der empirischen Begriffe wird man mir meine Be-

hauptung leicht einräumen. Schwieriger wird man vielleicht in Ansehung der philosophischen Begriffe seyn: allein, auch ohne die Unbestimmtheit derselben aus ihrer Natur zu erweisen, wozu hier nicht der Ort seyn kann, so verräth sie sich unverkennbar durch die ewigen, nie zu einer Entscheidung gedeihenden Streitigkeiten im Gebiete der Speculation.

Diese Unbestimmtheit aber, bei der man nie sicher ist, ob man in einen Begriff nicht zu viel oder zu wenig aufgenommen habe, macht den synthetischen Weg der Untersuchung nicht nur unsicher, sondern, wie die Geschichte aller speculativen und empirischen Wissenschaften lehrt, zu einem verführerischen, und fast unvermeidlich irre führenden Abweg.

6. Es bleibt also in den Feldern der Speculation und der Erfahrung, für den synthetischen Vortrag, unmittelbar, bloſs der Zweck einer bessern Uebersicht solcher Theorien übrig, die schon vorher auf dem analytischen Weg hinlänglich begründet sind, oder als begründet angenommen werden. Daſs mittelbar der synthetische Vortrag auch zur Erweiterung der Wissenschaft führen könne, bleibt hierdurch unbestritten. Der gegenwärtige Anhang zu Berthollets Schrift aber, bezweckt bloſs bessere Uebersicht des Ganzen.

Ich empfehle übrigens diese Betrachtungen, von denen ich versichern kann, daſs sie nicht das Werk einer flüchtigen Untersuchung sind, der unbefan-

gensten Aufmerksamkeit des Lesers, da es jetzt in der That viele, und selbst berühmte und scharfsinnige Naturforscher giebt, welche sich durch das Blendende des synthetischen Vortrags zu schimärischen Vorstellungen verleiten lassen, wodurch die Wissenschaft selbst nur an Verwirrung gewinnen kann.

II. *Erklärungen.*

7. Die Möglichkeit eine Theorie synthetisch vorzutragen, hängt also lediglich von einer scharfen, richtigen und vollständigen Bestimmung der Grundbegriffe ab. Hierzu aber zu gelangen, ist außer dem Gebiete der Mathematik, und besonders in der Naturlehre, nichts weniger als leicht. Oft muſs man diese Begriffe sehr mühsam der Erfahrung abfragen; oder hat man sie auf einem kürzern Wege errathen, so muſs man sich durch ein eben so mühsames Studium der Erfahrung versichern, daſs man sie richtig und vollständig aufgefaſst habe; und sind beide Schwierigkeiten beseitigt, so ist immer noch viel Aufmerksamkeit bei ihrer Anwendung nöthig, um nicht einen falschen Gebrauch von ihnen zu machen. Hat man aber erst diese Begriffe fest und sicher, dann leiten sie auf einfache Grundsätze, und durch diese zu der Möglichkeit die theoretischen Sätze, welche ihre ersten Entdecker vielleicht sehr mühsam von der Erfahrung abstrahirt halten, in der Form

von Lehrsätzeu kurz und bündig zu beweisen, und das Ganze methodisch und systematisch zusammenzustellen.

8. Ich wage zwar nicht zu behaupten, dafs die Grundbegriffe für die Chemie schon völlig berichtigt wären; doch scheint mir der Grund warum wir bisher so langsame Fortschritte in der Theorie gemacht haben, nicht sowohl hierin, als in einer unrichtigen Anwendung dieser Begriffe zu liegen. Man erklärt in der That die chemischen Grundkräfte, *Cohaesion*, *Elasticität* und *Verwandschaft* ganz richtig; aber man hat besonders von dem letztern Begriff einen sehr verworrnen Gebrauch gemacht, indem man alle chemischen Erscheinungen ohne Unterschied auf Rechnung uieser Kraft gebracht hat. Berthollet's Verdienst um die Theorie, ist in dieser Rücksicht doppelt. Er lehrt uns zuerst scharf unterscheiden, was bei einer chemischen Erscheinung, Wirkung einer Verwandschaft, oder einer Cohaesionskraft, oder einer Elasticität, oder der Wärme, oder irgend eines andern mitwirkenden Umstandes sey. Zum andern aber hat er mit grofsem Scharfsinn die Gesetze der Verwandschaftskraft entwickelt, der man bis jetzt ganz unrichtige, und sogar, wie wir in der Folge zeigen werden, widersprechende Gesetze untergeschoben hatte.

9. *Cohaesionskraft* ist die Kraft, mit welcher die Theile eines völlig homogenen Stoffs einander anziehn, oder an einander haften.

10. *Elasticität* ist die Kraft, mit welcher die Theile eines homogenen Stoffs einander abstofsen.

11. Wenn es richtig ist, was in der That die Versuche völlig zu bestätigen scheinen, daſs der tropfbare Aggregatzustand der Körper bloſs die Folge von einem Druck, sowohl ihres eigenen Gewichts als der Atmosphäre sey, so kommt die Cohaesionskraft im strengsten Sinne bloſs den festen Körpern zu. Demohngeachtet darf man auch tropfbaren Flüssigkeiten Cohaesionskraft zuschreiben, da in der That die Theile derselben mit einer bestimmten Kraft an einander haften, obgleich diese Wirkung (nach der gedachten Vorstellungsart), nicht Folge einer innern Anziehung, sondern eines äuſseren Drucks seyn würde, welches aber in der That in den Erscheinungen nichts ändert, da sich jeder Druck durch eine tropfbare Masse gleichförmig fortpflanzt.

12. Elasticität kommt in dem hier erklärten Sinn hauptsächlich nur den luftförmigen Flüssigkeiten zu, (wozu ich auch diejenigen rechne, welche durch bloſse Abkühlung tropfbar werden). Bei ihnen kann daher im eigentlichsten Sinn des Wortes von keiner Cohaesionskraft die Rede seyn. Da sich indessen die atmosphärische Luft, und alle in ihr aufgelöste Stoffe, so wie jede gesperrte Masse einer Luftart, durch äuſsern Druck in einem Zustand des Gleichgewichts befindet, so können ihre Theile nicht ohne Anwendung einer Kraft von bestimmter Gröſse getrennt werden. Man kann daher, unter diesen Umständen, auch selbst den elastischen Flüssigkeiten, in ähnlichem Sinn, als den tropfbaren, eine Cohaesionskraft beilegen. Bei chemischen Arbeiten wirkt daher die Elasticität, als solche, nur alsdann, wenn

ein Stoff aus dem tropfbaren in den elastischen Zustand übergeht, d. h. bei Gasentbindungen.

13. Genau genommen, möchte sich freilich kein tastbarer Stoff in der Natur finden, bei welchem sich nicht unter gewissen Umständen Spuren, sowohl von der einen, als von der andern Kraft zeigen sollten. Allein die Elasticität fester oder tropfbarer Körper, äufsert sich nur bei sehr starkem Gegendruck, und ist daher nie bei chemischen Operationen in Betrachtung zu ziehen. Es wird daher hinreichend seyn, auf die Cohaesionskräfte und Elasticitäten in dem oben bestimmten Sinn Rücksicht zu nehmen.

14. Es sey mir erlaubt, bei dieser Gelegenheit eine Frage zu berühren, welche nicht nothwendig in diesen Zusammenhang gehört. Wie geht es zu, dafs ein und derselbe Körper Cohaesionskraft und Elasticität zugleich haben kann? Annehmen, dafs eben das körperliche Theilchen *A*, welches ein anderes anzieht, zu gleicher Zeit auch dasselbe abstofse, hiefse offenbar etwas widersprechendes in einem und demselben Subject setzen. Es scheint mir daher, als sey man durch die Erfahrung gezwungen anzunehmen, dafs aller tastbaren Materie, als solcher, blofs Anziehung, d. i. Cohaesionskraft eigen sey, dafs aber ein mit der tastbaren Materie innigst verbundener untastbarer Stoff (der Wärmestoff) die Theilchen jener von einander zu entfernen strebe, d. h. sie elastisch mache. Fest würde dann ein Körper seyn, wenn die Cohaesionskraft seiner tastbaren Materie gröfser wäre, als die Elasticität welche ihm der Wärmestoff geben kann. Tropf-

bar würde ein Körper seyn, wenn diese beiden Kräfte gerade im Gleichgewicht stünden; und gasförmig würde er seyn, wenn die letzte Kraft das Uebergewicht über die erste hätte.

15. Cohaesionskraft und Elasticität sind *mechanische* Naturkräfte: denn ihre Wirkung besteht bloſs in Gleichgewicht oder Bewegung. Uebrigens stehen sie wie die allgemeine Schwere unter dem Gesetz in gleichem Verhältniſs mit der Masse zu wachsen: denn bei einem ganz homogenen Stoff ist ganz unstreitig, die Summe der anziehenden Kräfte in zwei Granen doppelt so groſs, als in einem.

16. Ob beide Kräfte bloſs bei der Berührung, oder auch in einiger Entfernung wirken? ist schwer zu entscheiden, hat aber auf die chemischen Erklärungen nicht den geringsten Einfluſs.

17. *Verwandschaft* ist die Kraft, mit welcher die Theile zweier heterogenen Stoffe sich zu einer einzigen homogenen Verbindung zu vereinigen streben.

18. Die Verwandschaft ist nicht bloſs eine mechanische, sondern zugleich eine chemische, ja im strengsten Sinn die einzige *chemische* Naturkraft: denn ihre Wirkung besteht nicht in bloſsen Bewegungen, sondern zugleich in einer *Umwandlung der Matérie,* deren Begriff keine Sophistik je aus bloſsen Begriffen von Bewegungen zusammen zu setzen vermögend seyn wird. Zwar ist das *Anziehn* heterogener Theile, und die daraus entstehende *Annäherung*, bloſs eine mechanische Erscheinung, aber

auf die Berührung erfolgt etwas von der Berührung, und dem Aneinanderhaften noch verschiedenes, eine Umwandlung beider Bestandtheile, bei der sie oft nichts weiter, als das Gewicht aus ihrem vorigen Zustand behalten. Eine solche *Umwandlung* ist zwar immer Folge einer Bewegung, sie ist bis zur vollendeten Wirkung von Bewegungen begleitet, aber daraus folgt nicht, daſs sie selbst Bewegung sey. Verschiedenheit der Materie ist nicht bloſse Localverschiedenheit, folglich kann auch der Uebergang aus einem Zustande der Materie in den andern durch keine bloſse Localveränderung begreiflich gemacht werden.

19. Die Entstehung einer vollkommenen Gleichartigkeit (Homogenität), läſst sich nicht ohne eigentliche Durchdringung beider Bestandtheile denken, und eine chemische Mischung ist offenbar etwas anders als ein feines mechanisches Gemeng. Wenn es daher wahr ist, was Berthollet aus guten Gründen vermuthet (XIV. 2. S. 161.), daſs alle Körper gegen einander stärker oder schwächer verwandt sind, so ist kein Körper für den andern undurchdringlich, ob sie sich gleich nicht unter allen Umständen wirklich durchdringen können *).

20. Die Cohaesionskräfte zweier verwandten Stoffe, sind jederzeit als Kräfte anzusehen, welche ihrer

*) Was man bisher in den Lehrbüchern als *allgemeine* Eigenschaften der Körper aufgestellt hat, bedarf bei den Fortschritten der Naturlehre immer dringender einer kritischen Revision.

Verwandschaft entgegenwirken. Diefs wird sehr klar, wenn man zwei feste aber verwandte Körper (etwa zwei Metalle) so genau als möglich zur Berührung bringt. Es ist augenscheinlich, dafs die blofse Berührung immer noch keine Vereinigung ist, und dafs eine wahre Vereinigung nicht eher erfolgen kann, als bis die Verwandschaft, die Cohaesionskraft beider Stoffe völlig überwältigt hat, ein Fall, wozu zwischen zwei festen Körpern die Verwandschaftskraft selten stark genug ist; doch verbinden sich auf diese Art viele krystallisirte Salze mit Eis, zu einer homogenen Flüssigkeit. Selbst bei flüssigen und gasförmigen Stoffen, mufs die vorhandene Cohaesion der Theile durch Verwandschaft überwältigt werden, ehe eine eigentliche Vereinigung entstehen kann. Denn wenn überhaupt die beiden verwandten Stoffe *A* und *B* heifsen, so ist klar, dafs jedes Theilchen von *A* das zur Berührung mit *B* gekommen ist, von zwei entgegengesetzten Kräften gezogen wird, von der Cohaesionskraft nach *A*, und von der Verwandschaft nach *B*. Eben so jedes Theilchen von *B*. Ob eine Vereinigung möglich sey, hängt also offenbar von dem Verhältnifs der Verwandschaft zu beiden Cohaesionskräften ab. Wenn sich daher Oel und Wasser, Wasser und Quecksilber etc. nicht vereinigen, so folgt daraus nicht, dafs keine Verwandschaft zwischen ihnen statt finde.

21. In einem homogenen Stoff *A* mufs jeder Theil, gegen einen andern Stoff *B*, gerade so viel Verwandschaftskraft haben, als jeder andere ihm gleiche Theil des Stoffs *A*. Es liegt also schon in

dem Begriffe der Verwandschaft, dafs diese Kraft, wie die Schwere, und wie die Cohaesionskraft, in gleichem Verhältnifs mit der Masse wachse; d. h. dafs in zwei Granen eines Stoffs gerade doppelt so viel Verwandschaft gegen jeden andern Stoff liegen müsse, als in einem Gran. Wenn man daher in der bisherigen Theorie annahm, dafs die Verwandschaft eine absolute, und nicht mit der Masse in gleichem Verhältnifs wachsende Kraft sey, so lag darin ein wahrer Widerspruch.

22. Wenn man die Verwandschaftskraft die in einer Gewichtseinheit (z. B. einem Gran) eines Stoffs liegt, durch eine Zahl ausdrückt, so wird die Verwandschaftskraft die in jeder andern Gewichtsmenge desselben Stoffs liegt, durch ein Product jener Zahl in die Gewichtsmenge ausgedrückt werden. Liefse sich z. B. die Verwandschaft, welche ein Gran Kali gegen die Schwefelsäure hat, durch 7 ausdrücken, so würde die Verwandschaft von 5 Granen durch 35 ausgedrückt werden müssen. Berthollet nennt dieses Product der Verwandschaft in die Gewichtsmenge, die *chemische Masse* mit welcher ein Stoff wirkt. Man vergleiche meine Anmerkung zu I. 5. S. 11. Der Begriff ist für die Theorie der Chemie wichtig, und mufs nicht mit der *mechanischen Masse*, die dem blofsen Gewicht proportional ist, verwechselt werden.

23. Die mechanische Vereinigung zweier Körper, heifst *ein Ganzes*, und das woraus es entstanden, seine *Theile*. Die chemische Vereinigung zweier

Stoffe heifst eine *Mischung* oder *Verbindung* und das woraus sie entstanden, ihre *Bestandtheile.*

24. In der mechanischen Naturlehre, führt man unter den anziehenden Kräften, die nur in der Nähe, oder bei der Berührung wirken, noch die *Adhäsion* an. Sind die adhärirenden Körper gleichartig (zwei Glasplatten), so ist diese Adhäsion blofs die durch unvollkommne Berührung geschwächte Cohaesionskraft; sind sie hingegen ungleichartig (Glas und Wasser), so ist es eine Verwandschaft, die wegen widerstrebender Cohaesionskräfte keine Vereinigung bewirken kann. Adhäsion ist folglich keine besondere Art von anziehenden Kräften.

Zum Beschlufs dieses Abschnitts noch folgende Anmerkung.

Ich habe in diesem Abschnitt Cohaesionskraft und Verwandschaft als zwei gänzlich verschiedene Kräfte dargestellt. Aber dennoch halte ich es nicht nur für möglich, sondern sogar für sehr wahrscheinlich, dafs es eine und dieselbe Grundkraft sey, mit welcher ein Theilchen Schwefelsäure, die berührenden Theilchen eben des Stoffs, oder anderer ungleichartigen Stoffe anzieht. Aber es ist und bleibt eine Sünde gegen die Logik, Dinge für identisch zu nehmen, deren Identität noch nicht erwiesen ist.

III.

Ueber die chemische Einwirkung zweier Stoffe auf einander.

25. Die Natur isolirt ihre Kräfte nie. Jede Erscheinung ist immer bald auf eine einfachere, bald auf eine verwickeltere Art, die Wirkung mehrerer Kräfte, nämlich aller derer, die vermöge der vorhandenen Umstände wirksam seyn konnten. Bei der theoretischen Untersuchung hingegen, müssen wir nothwendig jede Naturkraft für sich betrachten, und theils durch Schlüſse, theils durch gewählte Versuche und Beobachtungen ihre Gesetze zu entdecken suchen. Hat man erst den Begriff einer Kraft richtig und vollständig aufgefaſst, so liegen diese Gesetze schon in ihm, oder können durch Schlüsse aus ihm entwickelt, und in diesem Sinn a priori deducirt werden. Allein selbst in diesem Fall, kann man des Rückblicks auf die Erfahrung durchaus nicht entbehren, eben um sich zu überzeugen, daſs man den Begriff der Kraft rein und klar aufgefaſst habe.

Diese Betrachtungen zeichnen uns den Weg vor, den wir hier zu nehmen haben. Wir müssen zuerst zu bestimmen suchen, was die bloſse Verwandschaft zwischen zwei Stoffen wirken würde, vorausgesetzt, daſs ihre Wirkung durch gar keine mitwirkende Kraft gestöhrt, oder modificirt würde; dann werden wir unsere Aufmerksamkeit auch auf den Einfluſs dieser mitwirkenden Kräfte richten müssen.

26. *Vermöge der bloſsen Verwandschaft, können sich zwei Stoffe in allen Verhältniſsen mit einander verbinden.*

Die bisherige Theorie behauptete gerade das Gegentheil, daſs sich verwandte Stoffe nur in einem, oder einigen wenigen aber bestimmten, kurz, *nicht in allen Verhältniſsen*, mit einander verbinden.

Haben wir aber im vorigen den Begriff der Verwandschaft vollständig und richtig erklärt, so läſst sich daraus unser Satz a priori beweisen. Und da die bisherige Vorstellungsart das contradictorische Gegentheil unsers Satzes ist, so läſst sich der Beweis apodiktisch führen, indem wir zeigen, daſs die bisherige Vorstellungsart auf Widersprüche führt.

Man nehme also an, daſs sich die Stoffe *A* und *B*, wohl im Verhältniſs 5 : 7, aber nicht im Verhältniſs 10 : 7 verbinden können. Brächte man also mit 7 Theilen von *B*, 10 Theile von *A* zusammen, so würde nichts anders geschehen, als wenn ich mit 7 Theilen von *B* nur 5 Theile von *A* zusammengebracht hätte; 5 Theile von *A* würden sich verbinden, und 5 unverbunden bleiben. Wäre dieses möglich, so würde folgen, daſs in 10 Theilen von *A* nicht mehr Kraft läge, als in 5 Theilen, welches dem widerspricht, was wir §. 21. aus dem Begriff der Verwandschaftskraft abgeleitet haben.

27. So gewiſs dieser Beweis vor dem Forum der Logik als bündig anerkannt werden muſs, so läſst er doch, wie jeder in der Naturlehre a priori geführte Beweis, die Bedenklichkeit übrig, daſs die Begriffe,

auf denen er beruht, falsch bestimmt seyn könnten. Wir dürfen uns daher einer sorgfältigen Vergleichung unsers Satzes mit der Erfahrung durchaus nicht entschlagen, wenn wir uns der Gefahr zu irren nicht aussetzen wollen. Aber einen vollständigen Beweis a posteriori zu geben, ist in einem synthetischen Vortrag unmöglich, weil der Satz in der That das Resultat von einer richtigen Beurtheilung aller einzelnen chemischen Thatsachen ist; doch werden folgende Betrachtungen für den der Berthollets Schrift mit Aufmerksamkeit studirt hat, keinen Zweifel an der Richtigkeit des Satzes übrig lassen.

a) In allen Fällen, wo zwei flüssige Stoffe (d. h. zwei Stoffe die wenig Cohaesionskraft haben), zwischen denen aber eine starke Verwandschaft herrscht, vermischt werden, bestätigt die Erfahrung unsern Satz, ohne Ausnahme. Die reinsten Beispiele sind: Wasser und Weingeist; Wasser und jede flüssige Säure; zwei Metalle die sich stark anziehen im geschmolzenen Zustand; auch gehören hierher die Vermischungen jeder zwei Luftarten, wofern nicht etwa durch diese Vermischung eine Aenderung des Aggregatzustandes erfolgt.

b) Auch solche Fälle sind beweisend, wo zwar einer oder beide Stoffe für sich fest sind, die Cohaesionskraft aber durch ein Auflösungsmittel überwältigt ist. So lassen sich Säuern und aufgelöste Alkalien, in allen Verhältnifsen zu einer ganz homogenen Flüssigkeit mischen. Selbst Schwefelsäure und Kalkerde, lassen sich in al-

len Verhältnifsen mischen, wenn die letzte in einer hinlänglichen Menge Wasser aufgelöst ist.

c) In allen Fällen, wo die Erfahrung unserm Satz zu widersprechen scheint, indem sich Verbindungen von bestimmten und beständigen quantitativen Verhältnifsen bilden, läfst sich ohne Ausnahme zeigen, dafs diese beständigen Verhältnifse, eine Folge besonderer Umstände, oder mitwirkender Kräfte sind. Diefs wird deutlich werden, wenn wir in der Folge die Entstehung der beständigen Verhältnifse bei Auflösungen, bei der Nentralität, und bei Krystallisationen, erklären werden.

28. Wenn von *A* viel, und von *B* wenig in der Mischung enthalten ist, so wird *A* durch die geringe Quantität von *B* nur schwach, *B* hingegen durch die grofse Quantität von *A* stark gefunden. Durch einen einzigen Gran Kali, können tausend Gran Schwefelsäure nur sehr schwach gebunden werden; desto stärker aber wird ein Gran Kali, durch tausend Gran Schwefelsäure gebunden.

29. Wenn wir sagen, dafs tausend Gran Schwefelsäure, durch einen Gran Kali nur schwach gebunden seyn, so heifst das, die Verwandschaftskraft der Schwefelsäure sey sehr wenig geschwächt, die Mischung reagire auf Kali und andere Körper, beinahe wie ganz reine Schwefelsäure. Wird mehr Kali hinzugesetzt, so wird die Schwefelsäure stärker gebunden, also ihre Verwandschaft mehr geschwächt, Die Verwandschaft eines Stoffes *A*, wird also durch

Sättigung mit irgend einem andern Stoff *B* desto mehr geschwächt, je gröſser die Menge von *B* ist, wodurch er gebunden wird.

Wirkungen einer schwachen Verwandschaft zwischen zwei Flüssigkeiten.

30. Wenn die Verwandschaft zweier Flüssigkeiten *A* und *B*, im Verhältniſs gegen die Cohaesionskräfte von beiden, oder auch nur von einer, sehr schwach ist, so kann dadurch die Wirkung der Verwandschaft sehr stark modificirt werden. Es entsteht nämlich in diesem Fall nur dann eine einzige homogene Mischung, wenn von dem einen der beiden Bestandtheile so wenig vorhanden ist, daſs der andere durch seine Menge das ausrichten kann, was er durch die innere Stärke seiner Verwandschaft nicht vermag. Ist hingegen von beiden eine gewiſse Menge vorhanden, so entstehen allezeit zwei homogene Mischungen, wovon die eine viel *A*, und wenig *B*, die andere aber viel *B* und wenig *A* enthält. Beispiele dieser Wirkung sind, Naphtha und Wasser, Blei und Zinck, Eisen und Zinn (Berthollet Abs. IX. 7.).

31. Dieſs anschaulich zu machen, nehme man an, daſs die Cohaesionskraft von *A* durch 100, die von *B* durch 50, die Verwandschaft zwischen beiden aber nur durch 7 vorgestellt werden könnte. Nun denke man sich ferner drei (unendlich) dünne Schichten der beiden Flüssigkeiten übereinander, und zwar

um mehrerer Einfachheit willen, eine so schwer wie die andere. Die oberste Schicht bestehe aus der Flüssigkeit *A*, die unterste aus *B*. Die mittlere wird man als eine Masse ansehen können, welche von den darüber und darunter liegenden Schichten von jener nach oben, von dieser nach unten gezogen wird. Diese mittlere Schicht bestehe nun zuerst aus *A*, so ist klar, dafs sie nach oben durch die Kraft 100, nach unten durch die Kraft 7 gezogen wird. Es kann daher nichts anders erfolgen, als dafs sie sich im Verhältnifs 100 : 7 theilen wird; 100 Theile werden mit der obersten Schicht verbunden bleiben, und 7 mit der untersten in Verbindung treten, und hier eine Mischung bilden, die aus 107 Theilen von *B*, und 7 von *A* bestehen wird. Denkt man sich aber zweitens, dafs die mittlere Schicht aus der Flüssigkeit *B* bestehe, so wird sie nach oben mit der Kraft 7, nach unten mit der Kraft 50 gezogen. Sie wird sich also im Verhältnifs 7 : 50 theilen, d. h. 50 Theile bleiben mit der untersten Schicht verbunden, und 7 Theile bilden mit der obersten Schicht eine Mischung, die aus 57 Theilen von *A*, und 7 von *B* bestehen wird.

Bei der mannigfaltigen Art, wie sich zwei geschüttelte Flüssigkeiten berühren können, ist es klar, dafs beide Arten von Mischungen zugleich zur Wirklichkeit kommen werden.

32. Die gegebene Erläuterung ist für den gegenwärtigen Zweck (der nicht eine Erschöpfung der Theorie seyn kann) hinreichend. Bei Aufstellung

einer vollständigen Theorie, würde es nöthig seyn, auf mehrere Umstände, besonders auf die von jeder Flüssigkeit vorhandene Menge Rücksicht zu nehmen; weil hiervon die Stärke der Verwandschaftskräfte, und mithin auch das Verhältniſs beider entstehenden Mischungen, so wie das Verhältniſs der Bestandtheile jeder Mischung abhängt.

Auflösungen.

33. Wenn der Stoff *A* flüssig, *B* aber fest ist, so kann keine Vereinigung erfolgen, wofern die Kraft mit welcher die Theilchen von *B* einander anziehen, gröſser ist als die Kraft mit der sie von *A* angezogen werden. Man sagt dann, *B* sey in *A* *unauflöslich*. Es ist klar, daſs die Verwandschaftskraft in diesem Fall an sich sehr stark seyn kann.

34. Ist aber die Verwandschaft der Cohaesionskraft von *B* überlegen, so erfolgt eine Vereinigung, und dieses um so schneller und vollständiger, je gröſser das Uebergewicht der Verwandschaftskraft ist. Man nennt in diesem Fall die entstandene Mischung eine *Auflösung* von *B* in *A*, und *A* nennt man das *Auflösungsmittel*.

35. Bei jeder Auflösung muſs ein Verhältniſs der Mischung eintreten, bei welchem die Wirkung stille steht, d. h. jedes Auflösungsmittel kann nur eine bestimmte Menge des aufzulösenden Stoffs aufnehmen. Denn je mehr sich von *B* in *A* aufgelöst hat, um desto schwächer wirkt die Flüssigkeit auf den noch

unaufgelösten Rückstand (§. 29.). Es muſs daher ein Zeitpunkt eintreten, wo die geschwächte Verwandschaft der Cohaesionskraft von *B*, gerade nur noch das Gleichgewicht halten kann, und dann muſs offenbar die Auflösung still stehen.

Diese Erscheinung steht also mit §. 26. nicht im Widerspruch. Wie viel sich aber von *B* in *A* auflöse, hängt von dem Verhältniſs der Verwandschaft beider Stoffe zur Cohaesionskraft von *B* ab. Wie die Wärme dieſs Verhältniſs in den meisten Fällen abändere, wird weiter unten gezeigt werden.

36. Durch Zerkleinerung des Stoffs *B*, wird bloſs die Berührung beider Stoffe erleichtert und vermehrt; die Cohaesionskraft von *B* aber bleibt in jeden Stäubchen so groſs, wie sie in der ganzen Masse war.

37. Wenn man ein völlig wasserleeres Salz in das Wasser bringt, so besteht die erste Wirkung darin, daſs das Salz Wasser anzieht; durch diese erste Wirkung geht eine gewiſse Quantität Wasser in Verbindung mit dem Salz, und sogar oft in den Zustand der Festigkeit über. (Daher die innere Erhitzung.) Wenn hierdurch die Cohaesionskraft des Stoffes bis auf einen gewissen Punkt geschwächt ist, so fängt sich dann die eigentliche Auflösung an. Ist des Auflösungsmittels eine hinreichende Menge da, so löst sich alles auf, wo nicht, so geschieht etwas ähnliches als zwischen zwei Flüssigkeiten, die sich schwach anziehen (§. 30—32.) Es bilden sich zwei Mischungen, eine feste, aus viel *B* und wenig *A*,

und eine flüssige, aus viel *A* und wenig *B*. Wenn z. B. eine beträchtliche Menge wasserfreier Kalk in Wasser gethan wird, so besteht nach vollendeter Einwirkung der Bodensatz aus Kalkerde mit einer gewissen Quantität Wasser, und die Flüssigkeit aus viel Wasser, mit einiger Kalkerde. Eben das geschieht auch, wenn einer Säure von einem Metalloxyd mehr dargeboten wird, als sie auflösen kann. Eine genauere Erörterung dessen, was in Fällen dieser Art vorgeht, giebt Berthollet Abs. IX. §. 7.

Hat das aufzulösende Salz sein Krystallisationswasser, so erfolgt die Auflösung unmittelbar, (daher gewöhnlich innere Erkältung).

Hieraus begreift man, warum bei der Krystallisation, welche die entgegengesetzte Arbeit von der Auflösung ist, jedes Salz allezeit eine gewisse Quantität Wasser bindet.

38. Auch die Luftarten, besonders die atmosphärische Luft, besitzen auflösende Kräfte, nicht nur gegen tropfbare, sondern selbst gegen viele feste Körper, wie der Geruch beweist, den so viele Körper verbreiten. Die Erscheinungen welche dabei vorkommen, lassen sich auf eine ganz ähnliche Art beurtheilen: denn sofern sie sich in einem gleichförmigen Zustand der Zusammenpressung befinden, kann ihre Elasticität nichts weiter wirken, als dafs sie in jedem Fall nur mit einer geringen chemischen Masse wirken. Die atmosphärische Luft hat z. B. eine ziemlich starke auflösende Kraft gegen das Wasser. Wird nun einem gesperrten Volum einer trocknen Luft

ein klein wenig Wasser dargeboten, so löst es sich gänzlich auf. Ist aber die Quantität des Wassers etwas grofs, so entstehen, wie §. 37. zwei Verbindungen, eine luftförmige, aus Luft und einer gewissen Quantität Wasser, und eine tropfbares aus Wasser, und einer geringen Quantität Luft. Diefs ist die Luft, welche durch Kochen, und unter der Luftpumpe wieder von dem Wasser getrennt werden kann.

Die Gränzen dieses Anhangs verstatten nicht, diese Materie weiter zu verfolgen. Ich begnüge mich daher blofs auf das, was Berthollet Abs. VI. 5. desgleichen IX. 7. und anderwärts hierüber sagt, zurückzuweisee.

Neutralität.

39. Wenn zu der Auflösung eines Laugensalzes ein klein wenig Säure gesetzt wird, so mischen sich beide Bestandtheile bald zu einer gleichartigen Flüssigkeit. Die Säure wird in diesem Fall durch die grofse Menge des Laugensalzes sehr stark, das Laugensalz hingegen durch die geringe Menge der Säure sehr schwach gebunden (29.). Daher kann ein Theil des Laugensalzes durch die schwächste Verwandschaft abgeschieden werden, d. h. die Mischung *reagirt alkalisch.* Setzt man mehr Säure zu, so wird das Laugensalz fester gebunden, und die alkalische Reagenz nimmt also ab, Wird die Menge der zugesetzten Säure überwiegend, so tritt der umgekehrte

kehrte Fall ein, die Säure ist schwach, und das Laugensalz stark gebunden. Es kann daher ein Theil der Säure durch die schwächste Verwandschaft abgeschieden werden, d. h. die Mischung *reagirt sauer*. Da nun alkalische und saure Reagenz in mehr als einer Rücksicht Erscheinungen von entgegengesetzter Art sind, so ist klar, daſs sie nur durch *Null* in einander übergehen können. Es muſs also ein bestimmtes Mischungsverhältniſs geben, bei welchem die Flüssigkeit weder alkalisch noch sauer reagirt, d. h. wo sie *neutral* ist.

Aus dieser Ansicht der Sache ergiebt sich ein sehr scharf bestimmter Begriff der *Neutralität*. Sie ist *der Zustaand einer Mischung wo zwei entgegengesetzte Eigenschaften der Bestandtheile durch Null in einander übergehen*.

40. Berthollet nennt Abs. X. §. 2. die Neutralität eine allgemeine Erscheinung, die bei allen Arten von Verbindungen statt finde, und er erklärt sie durch den *Zustand wo keiner der Bestandtheile mehr vorwaltet*. Es sey mir verstattet hiergegen einige Erinnerungen zu machen.

1) Berthollet's Erklärung als richtig angenommen, so kann doch die Neutralität schon deswegen keine allgemeine Erscheinung bei allen Arten von Verbindungen seyn, weil die beiden Bestandtheile einer Mischung, schon an sich, ganz ähnliche Eigenschaften haben können, die dann natürlich auch bei allen Mischungsverhaltniſsen bemerkbar, und vorwaltend bleiben werden. Der Fall findet statt, bei der Ver-

mischung zweier Laugensalze, zweier Säuren (die sich nicht zersetzen), zweier Metalle, u. s. f.

2) Sind im Gegentheil die beiden Bestandtheile völlig unähnlich, so daſs sie beide ganz verschiedene, aber doch nicht solche Eigenschaften haben, bei welchen ein Uebergang durch Null denkbar wäre, d. h. *entgegengesetzte* Eigenschaften; so wird Berthollet's Erklärung der Neutralität in der Anwendung auf diesem Fall, schwankend und unbrauchbar. Denn die ganz verschiedenen Eigenschaften der Bestandtheile verschwinden, hier nicht bei einem, sondern bei allen Mischungsverhältniſsen. Der Fall kommt z. B. bei den Verbindungen des Sauerstoffs mit Metallen und brennbaren Körpern vor.

3) Bestimmt man den Begriff der Neutralität schärfer, so dürfte er ganz allein auf Verbindungen von Säuern und Alkalien anwendbar seyn: Man vergl. hierüber meine Anmerk. zu Forts. I. §. 12. pag. 229 und 230.

4) Noch unbestimmter, und daher besonders zum Calcul unbrauchbar ist Herren Richters Erklärung der Neutralität (Stöchiometrie Th. I. p. 77). „Wenn eine Auflösung aus zweien Elementen so „beschaffen ist, daſs keinem derselbigen, so lange es „in der Auflösung bleibt, die eigenthümlichen Merk„male zukommen, die es vor der Auflösung hatte, „so wird eine solche Auflösung, eine *gesättigte* oder „*neutrale*, wie auch eine *neutrale Verbindung* ge„nannt." Neutral und gesättigt, können weder nach

der alten, noch nach der neuen Theorie Synonyme seyn.

Krystallisation.

41. Es ist allem Ansehn nach ein ganz allgemeines Naturgesetz, daſs ein Stoff, wenn er aus dem Zustand der Tropfbarkeit, in den Zustand der Festigkeit ungestört übergeht, eine gewiſse regelmäſsige Gestalt annimmt. Man nennt diese Erscheinung bekanntlich die *Krystallisation.* Den eigentlichen Grund, warum bei der Krystallisation diese oder jene regelmäſsige Gestalten entstehen, kennt man nicht, und wird ihn vielleicht auch nie kennen lernen, da er auſserhalb der Gränzen dessen, was wir durch die Sinne wahrnehmen können, zu liegen scheint. Demohngeachtet ist so viel klar, daſs das Vermögen zu krystallisiren, im Wesentlichen, nichts anders als die Cohaesionskraft seyn könne, die nur bei jedem einzelnen Stoff anders modificirt ist. Bestimmt man also die Bedingungen, unter welchen ein Körper langsam und ungestört in den Zustand der Festigkeit übergehen kann, so bestimmt man sein Krystallisationsvermögen.

42. Die reinen Laugensalze und die meisten Säuren, haben so wenig Cohaesionskraft und so viel Verwandschaft zum Wasser, daſs man sie zum Theil gar nicht, zum Theil nur mit Mühe in trocknem Zustand, und in krystallinischer Gestalt erhalten kann. Dagegen können bekanntlich fast alle Neutralsalze

als trockne und krystallisirte Körper dargestellt werden. Führt man demnach die Verbindung einer Säure und eines Laugensalzes durch alle Verhältnisse hindurch, indem man z. B. zu dem Laugensalz allmälig Säure bis zum völligen Uebergewicht der letzten hinzusetzt, so muſs die Cohaesionskraft der Mischung sich allmälig ändern. Am schwächsten muſs sie in den beiden Extremen seyn, wenn der eine oder der andere Bestandtheil stark vorwaltet. Es muſs also irgend ein Mischungsverhältniſs geben, bei welchem die Cohaesionskraft ein Maximum ist. Dieſs Maximum nun ist der eigentliche Punkt der Krystallisirbarkeit. Denn entzieht man bei diesem Mischungsverhältniſs dem Salze allmälig das Wasser wodurch es aufgelöst erhalten wird, so wird das Salz allmälig in den Zustand der Festigkeit übergehn, also krystallisiren. Doch ist es zur Entstehung der Krystallisation nicht schlechthin nothwendig, daſs die Bestandtheile genau in jenem Verhältniſs gemischt sind. Der eine oder der andere Bestandtheil kann etwas gegen dieſs Verhältniſs gerechnet vorwalten; die Krystallisation erfolgt dennoch, aber in den Krystallen selbst werden die Bestandtheile genau das Verhältniſs des eigentlichen Krystallisationspunktes haben, so daſs sich der Ueberschuſs des einen oder des andern Bestandtheils durch die Krystallisation selbst ausscheidet. Man setze z. B. daſs bei irgend einem Salze der eigentliche Krystallisationspunkt erfordere, daſs gegen 100 Theile der Säure, 60 Theile der Grundlage vorhanden seyn. Hätte man nun gegen 100 Theile der Säure, wirk-

lich 70 Theile der Grundlage in der Mischung, so ist diefs eben so gut als hätte man 160 Theile krystallisirbares Salz, nebst 10 Theile Grundlagen in der Mischung. Da nun in jenen 160 Theilen das Maximum der Cohaesionskraft liegt, so werden sie sich gröfstentheils durch eine Wirkung derselben ausscheiden, wenn eine genugsame Menge des Auflösungsmittels entfernt wird. Doch werden die 10 Theile der überschüfsigen Grundlage allerdings hindern, dafs sich nicht alles krystallisirbare Salz ausscheiden kann, denn je mehr sich krystallisirbares Salz ausgeschieden hat, desto gröfser wird das Verhältnifs der überschüfsigen Grundlage gegen das krystallisirbare Salz, das sich noch in der Auflösung befindet.

43. Es ist merkwürdig, dafs bei den Neutralsalzen fast durchgängig der Krystallisationspunkt mit den Neutralitätspunkt zusammenfällt. Und vielleicht giebt es keine eigentliche Ausnahme von dieser Regel: denn selbst die zerfliefsenden Neutralsalze werden krystallisirbar, wenn man es ihnen unmöglich macht, das zum zerfliefsen nöthige Wasser anzuziehn. Aber sonderbar ist es, dafs es bei gewifsen Verbindungen zwar nur einen Neutralitätspunkt, aber zwei verschiedene vielleicht auch mehrere, Krystallisationspunkte giebt, wie z. B. bei den Verbindungen von Schwefelsäure und Kali, Weinsteinsäure und Kali, Kohlensäure mit Kali, und Natron etc. Das Gesetz nach welchem sich die Cohaesionskraft mit dem Mischungsverhältnifs ändert, mufs hier verwickelter seyn, als in den übrigen Fällen. Stellt

man sich z. B. vor, daſs zu Kali allmälig Schwefelsäure hinzugesetzt wird, so muſs anfänglich die Cohaesionskraft der Mischung bis zum Neutralitätspunkt stätig zunehmen; von da an muſs sie eine Zeitlang abnehmen; dann muſs ein Verhältniſs eintreten, bei welchen sie eine kurze Zeit beinahe stille steht, und dann muſs sie zum zweitenmal bis zum zweiten Punkt der Krystallisation zunehmen; so daſs sie hier zum zweitenmal ein Maximum wird, von wo an sie endlich wieder ununterbrochen abnimmt *).

44. Da ein solches Maximum der Cohaesionskraft, offenbar, so lange von denselben Stoffen die Rede ist, eine bestimmte und unveränderliche Gröſse ist, so fällt der Grund in die Augen, warum die krystallisirten Salze, die aus einer Säure und einem Laugensalze zusammengesetzt sind, ein *beständiges Verhältniſs der Bestandtheile* haben.

45. Was hingegen diejenigen Salze betrifft, die aus einer Säure und einer Erde, oder Metalloxyd zusammengesetzt sind, so dürfte vielleicht in der gewöhnlichen Vorstellungsart von der Beständigkeit der Mischungsverhältniſse in den krystallisirten, oder

*) Die Untersuchungen über die Gesetze der Cohaesionskräfte, die von nun an für die Chemie wichtig werden, sind von solcher Beschaffenheit, daſs man sie ohne ziemlich vertraute Bekanntschaft mit der Mathematik, nicht mit Erfolg wird beendigen können. So treten alle Wissenschaften, je mehr sie cultivirt werden, in desto engere Verbindung.

doch trocknen Salzen dieser Art, manches zu berichtigen seyn.

Offenbar kann bei Verbindungen einer Säure, mit einer Erde oder Metalloxyd, das Maximum der Cohaesionskraft nicht in einem mittleren Mischungsverhältnifs liegen, sondern es liegt ganz auf dem einen Extrem, in der reinen Erde, oder dem reinen Metalloxyd. Dagegen ist auf der Seite der reinen Säure die Cohaesionskraft am schwächsten, wenigstens wenn von einer nicht krystallisirbaren Säure die Rede ist. In allen diesen Fällen also werden auch diejenigen Mischungen, welche viel Säure und wenig Grundlage haben, unkrystallisirbar seyn. Stellt man sich aber vor, dafs die Menge der Grundlage im Verhältnifs gegen die Säure zunimmt, so mufs einmal ein Mischungsverhältnifs eintreten, bei welchem durch die zunehmende Cohaesionskraft eine Krystallisation möglich wird, (ob sie gleich durch mitwirkende Kräfte z. B. eine starke Anziehung zum Wasser, erschwert werden kann). Dieser erste Krystallisationspunkt ist unstreitig, so lange von eben denselben Stoffen die Rede ist, einem bestimmten und beständigen Mischungsverhältnifs zugehörig; und dieses Verhältnifs ist es vielleicht, was man bisher als das *einzige* Mischungsverhältnifs bei einem erdigen, oder metallischen Mittelsalz angesehen hat. Ist die Grundlage eine alkalische Erde, so scheint dieser niedrigste Krystallisationspunkt mit der Neutralität zusammen zu fallen; doch wage ich nicht diesen Satz, ohne nähere Untersuchung entscheidend zu behaupten.

Nun kann aber, vielleicht in allen Fällen, das Verhältniſs der Grundlage in einer solchen Mischung, wofern nur genug Wasser zugegen ist, noch gröſser werden, ohne daſs ein Niederschlag entsteht, und dann ist nicht abzusehen, warum nicht die Mischung auch bei einem solchen Verhältniſs krystallisirbar seyn sollte, da ihre Cohaesionskraft ohne Zweifel noch gröſser geworden ist. Sind diese Betrachtungen richtig, so folgt, daſs dergleichen Verbindungen, von dem oben bestimmten niedrigsten Krystallisationsverhältniſs an, durch alle Zwischenstufen die ein gröſseres Verhältniſs der Grundlage enthalten, bis hin zu der reinen Grundlage selbst, krystallisirbar seyn müſsen; ob es gleich wohl möglich seyn könnte, daſs die gewöhnlichsten Mittel, durch welche wir Krystallisationen bewirken, zur Hervorbringung derselben in vielen Fällen untauglich seyn könnten.

Die Erfahrung scheint diese theoretischen Betrachtungen sehr gut zu bestätigen. Berthollet behauptet an mehreren Stellen seiner Schrift, und bestätigt es zum Theil mit genauen Versuchen, daſs die Niederschläge, die man aus sauern Auflösungen der Erden und Metalloxyde, durch Alkalien bewirkt, allezeit einen gröſsern oder kleinern Antheil der Säure mit sich nehmen, und daſs nach Verschiedenheit des Fällungsmittels dieser Gehalt an Säure verschieden sey. Ist dieſs richtig, so ist z. B. das Mischungsverhältniſs des Bittersalzes nicht das einzige, in welchem sich Schwefelsäure und Bittererde krystallisirbar verbinden; sondern jeder Niederschlag aus der schwefelsauren Auflösung dutch ein reines

Alkali, ist eine Verbindung dieser Art mit einem andern Mischungsverhältnifs. Auch erscheinen dergleichen Niederschläge durch das Vergröfserungsglas als kleine Krystallen. Ohne Zweifel würden wir sie auch in gröfsern Krystallen haben können, wenn wir ein Mittel besäfsen, sie langsam genug entstehen zu lassen. Die Natur, welche ihre Krystallisationen im Innern der Erde sehr langsam bildet, bringt daher ohne Zweifel manche Verbindungen in ganz andern Verhältnifsen hervor, als wir durch die Kunst nachbilden können.

Was hier über die Krystallisationen gesagt worden, ist als ein Versuch anzusehen, der bei genauerer Kenntnifs der Cohaesionskräfte, vielleicht mancher Berichtigung bedürftig werden möchte.

Einflufs der Wärme auf die Erscheinungen der einfachen Verwandschaft.

46. Den grofsen Einflufs, den die Wärme bei allen chemischen Operationen äufsert, erklärt man sich gewöhnlich dadurch, dafs man annimmt, die Wärme verändere die Verwandschaften der Körper, und mache einige stärker, andere schwächer; ohne dafs man im Stande ist, bestimmte Gesetze dieser Wirkungen anzugeben.

Versteht man unter Verwandschaft die Wirksamkeit, welche zwei Stoffe *unter gegebenen Umstän-*

den auf einander äufsern, ohne zu unterscheiden, ob diese Wirksamkeit blofs von der Anziehung der heterogenen Theile, oder auch von der Anziehung oder Abstofsung der homogenen Theile, oder von besondern Umständen oder Verhältnifsen herrühre; so ist die gedachte Vorstellungsart eine wirkliche Thatsache, wogegen nichts zu sagen ist.

Nimmt man aber das Wort Verwandschaft in dem oben §. 17. ff. schärfer bestimmten Bedeutung, so folgt aus der gedachten Thatsache nicht, dafs die eigentliche Verwandschaft unter verschiedenen Temperaturen verschieden sey. Doch ist man eben so wenig berechtigt, geradezu das Gegentheil zu behaupten, ehe man nicht eine Menge dahin gehöriger Erscheinungen einer sehr genauen Analyse unterworfen hat.

Berthollet fällt über diesen Punkt nirgends ein Urtheil, erklärt aber im siebenten Abschnitt und anderwärts eine Menge von hierher gehörigen Erscheinungen, auf eine sehr ungezwungene und scharfsinnige Art, ohne dabei eine durch die Wärme bewirkte Veränderung in deu eigentlichen Verwandschaftskräften anzunehmen.

In einem gewifsen Sinn mufs indessen doch, selbst nach Berthollets Theorie, die Verwandschaft durch die Wärme verändert werden. Berthollet sucht im 14ten Abschnitt zu zeigen, dafs die Verwandschaftskraft die irgend ein zusammengesetzter Stoff auf andere Stoffe äufsert, eigentlich nur das Resultat von den Verwandschaftskräften seiner Bestandtheile sey, und dafs die abgeleitete Verwandschaft des zusam-

mengesetzten Stoffs, als eine einzige Kraft betrachtet, von den Grundverwandschaften aus denen sie entspringt sehr verschieden seyn könne. Ist nun die Wärme die Wirkung eines eigenthümlichen Wärmestoffs (und welcher Chemiker kann daran zweifeln?): so wirkt eigentlich jeder tropfbare, und elastisch flüfsiger Stoff durch eine abgeleitete, also veränderte Verwandschaft; und wenn bei der Einwirkung zweier Stoffe freie Wärme mitwirkt, so müfsten die Erscheinungen, genau genommen, nach den Gesetzen beurtheilt werden, nach welchen drei Stoffe auf einander wirken.

47. Man wird ohne Zweifel noch sehr viele, und feine Untersuchungen vollenden müssen, ehe man über diesen Gegenstand ganz ins klare kommen wird. Für jetzt müssen wir uns begnügen einzusehen, dafs die ausgemachtesten Eigenschaften der Wärme in den meisten Fällen hinreichend sind, ihren Einflufs auf die chemischen Erscheinungen erklärlich zu machen, ohne eine Veränderung in der Verwandschaftskraft zu Hülfe uehmen zu müssen.

Diese Eigenschaften sind: dafs die Wärme die Cohaesionskraft jedes festen und tropfbaren Körpers vermindere, und die Elasticität jedes gasförmigen vergröfsere; desgleichen, dafs sehr viele Stoffe durch eine blofse Wirkung der Wärme, aus dem festen, in den tropfbaren und elastisch flüfsigen Zustand, und rückwärts versetzt werden können.

48. Wenn *A* und *B* zwei verwandte, aber feste und für sich unschmelzbare Massen sind, so wirken

sie bei niedrigen Temperaturen wenig, oder gar nichts auf einander, weil die Verwandschaft nicht vermögend ist, ihre Cohaesionskräfte zu überwältigen. Werden aber diese Cohaesionskräfte durch Hitze beträchtlich vermindert, so ist es wohl möglich, daſs die Verwandschaft das Uebergewicht erhalte, und eine Schmelzung und Vereinigung erfolge. Daher die bekannte Erscheinung, daſs die einfachen Erden in gewiſsen Verhältniſsen vermengt schmelzbar werden.

Ist einer der Bestandtheile für sich schmelzbar, so ist ihre Vereinigung um desto leichter möglich. So vereinigt sich das unschmelzbare Platin, mit Gold im Schmelzfeuer.

Sind beide Bestandtheile schmelzbar, so wird die Vereinigung noch mehr erleichtert, ja es giebt sogar Fälle dieser Art, wo die Cohaesionskraft schwach genug ist, um selbst bei den niedrigsten Temperaturen von der Verwandschaft überwältigt zu werden. So schmelzt Eis mit den meisten Salzen, selbst in der Frostkälte zusammen. Bei den Metallen hingegen ist die Cohaesionskraft stärker, und die gegenseitige Terwandschaft schwächer. Doch vereinigen sieh die meisten ohne Schwierigkeit in der Glühhitze.

49. Will man einen tropfbaren Stoff *A*, mit einem festen *B* vereinigen, so hängt der Erfolg hauptsächlich davon ab, ob die Cohaesionskraft von *B*, oder die Verwandschaft beider gröſser sey. Ist die

letztere die gröſsere, so erfolgt die Verbindung unter den oben §. 32 — 37. erörterten Erscheinungen, schon in der gewöhnlichen Temperatur. Ist aber der Unterschied beider Kräfte gering, oder gar die Verwandschaft die kleinere, so ist klar, daſs Erwärmung die Arbeit begünstigen könne. Und zwar wird um desto mehr Wärme nöthig seyn, je stärker die Cohaesionskraft ist. Steigt die Wärme aber zu dem Punkt, bei dem die Flüssigkeit *A* siedet, so wird eine groſse Menge von *A* nöthig seyn, da ein groſser Theil durch die Verflüchtigung verlohren geht. So müſsen reine Erden mit Säuern, und aufgelösten Laugensalzen fast immer kochend behandelt werden. Doch giebt es Fälle, wo selbst diese Hitze die Cohaesionskraft von *B* nicht überwältigen, also überhaupt keine Auflösung erfolgen kann, wie bei der Kieselerde

50. Wenn *A* fest, *B* hingegen luftförmig ist, so ist klar, daſs selbst bei der stärksten Verwandschaft doch nur eine langsame Einwirkung möglich sey, theils wegen der Cohaesionskraft von *A*, theils weil *B* nur mit sehr geringer chemischen Masse wirken kann. Die Wärme kann hier in gewiſsen Fällen nachtheilig, in einigen auch vortheilhaft seyn. Nachtheilig ist sie, wenn sie die Cohaesionskraft von *A* wenig vermindert, und die Elasticität von *B* stark vermehrt. Dieser Fall findet zwischen Kalkerde und Kohlensäure statt, deren Vereinigung, ohngeachtet einer nicht schwachen Verwandschaft, durch die Wärme, je stärker diese ist, desto mehr erschwert wird. Vortheilhaft kann die Wärme seyn, wenn sie

die Cohaesionskraft von *A* sehr stark (vielleicht gar bis zur Schmelzung, oder bis zur Verflüchtigung) vermindert. Hierin liegt ohne Zweifel der Grund, warum die unmittelbare Oxydation der unedlen Metalle, ohne Ausnahme, durch die Wärme begünstigt wird. Besonders klar ist dieser Grund des Erfolgs bei solchen Metallen, die einer Verflüchtigung fähig sind, als Arsenik, Zink etc. Auch kann man hierher die unmittelbare Oxydation des Quecksilbers rechnen, deren sonderbare Erscheinungen Berthollet, so sinnreich und ungezwungen erklärt hat (Abs. XIII. §. 3.).

51. Besteht schon eine Verbindung *AB*, zwischen einem festen oder auch tropfbaren Stoff *A*, in einem luftförmigen *B*, so ist die Elasticität des letzten nicht als vernichtet, sondern nur als gebunden durch Verwandschaft, und durch die der Mischung *AB* eigene Cohaesionskraft, anzusehen. Die Wärme wird in diesem Fall allezeit eine solche Verbindung schwächen, indem sie die gebundene Elasticität vermehrt; und die Cohaesionskraft von *AB* vermindert. Es ist klar, dafs es in den meisten Fällen einen Grad von Hitze geben könne, wo die Elasticität wieder das Uebergewicht über die gegenwirkenden Kräfte erhält, dann mufs eine unmittelbare Zersetzung erfolgen. So kann die Kohlensäure aus ihre meisten Verbindungen durch blofse Hitze fast gänzlich abgeschieden werden. So lassen die edlen Metallen den Sauerstoff in der Hitze fahren, so zersetzt sich selbst das Quecksilberoxyd, bei einer etwas gröfsern Hitze als die, welche zu seiner Oxydation erforderlich ist. Eben dieses ist der Grund

warum tropſbare Flüssigkeiten einen gasförmigen Stoff, womit sie impraegnirt sind, in der Hitze fahren lassen. In allen Fällen hingegen, wo die Vereinigung von *A* und *B* durch die Hitze begünstigt wird, ist klar, daſs die Zersetzung nicht durch bloſse Hitze bewirkt werden könne, wie dieſs bei der Desoxydation der unedlen Metalle der Fall ist.

52. Es ist noch der Fall in Betrachtung zu ziehn, wenn sowohl *A* als *B* luftförmige Stoffe sind. Da es mir weit weniger um Befestigung eines Systems, als um Wahrheit zu thun ist, so kann ich nicht unbemerkt lassen, daſs hier Fälle vorkommen, die zwar Berthollets Grundsätze nicht umstoſsen, aber doch durch sie allein nicht vollständig erklärbar scheinen. Auf welche Art entstehen die mancherlei Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Stickstoff? die Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs zu Wasser? die Verbindung des Wasserstoffs und Stickstoffs zu Ammonium? Sauerstoffgas und Wasserstoffgas lassen sich ohne Zweifel unter jeder Temperatur und in allen Verhältniſsen zu einer völlig homogenen Luftart mischen. Aber wie geht es zu, daſs diese Mischung in gewiſsen Verhältniſsen sich bei einer bestimmten Hitze entzündet, und nun augenblicklich zu elastischen Wasserdunst wird? Sollen wir annehmen, daſs beide Stoffe in der niedrigsten Temperatur bloſs in ein mechanisches Gemeng, ohne wirkliche Durchdringung, treten? Aber wie kann ein mechanisches Gemeng homogen seyn? besonders bei zwei Luftarten, die in der specifischen Schwere so verschieden sind? Oder sollen wir sagen, sie durch-

dringen sich, ohne sich zu vereinigen? oder sollen wir sagen, sie vereinigen sich zwar, aber es giebt noch eine andere Art von Vereinigung als diese? Ich gestehe, daſs ich auf diese Fragen nichts befriedigendes zu antworten weiſs. Vielleicht spielen der Wärmestoff, oder der Lichtstoff, oder wer weiſs was sonst für ein Stoff der sich unsern Sinnen entzieht, hierbei eine wichtige Rolle.

Abgeleitete Verwandschaft.

53. Eine Verbindung von zwei Stoffen kann in vielen Fällen, als ein einfacher Stoff angesehen werden, nämlich in allen, wo er selbst keine Zersetzung leidet. So verhält sich jedes Salz bei seiner Auflösung in Wasser oder Weingeist, die meisten Metalloxyde bei ihrer Auflösung in Säuern und Alkalien, eben so, wie die genannten Auflösungsmittel selbst, als einfache Stoffe. Ja es giebt sehr viele Verbindungen, die so fest sind, daſs sie nur durch die wirksamsten Reagentien, und nur unter vorzüglich günstigen Umständen getrennt werden können. Es ist sogar nicht zu zweifeln, daſs es unter den unzersetzsen Stoffen, deren Liste man in jedem Lehrbuche findet, viele geben mag, die wirklich zusammengesetzt sind, für die wir nur die zur Zersetzung nöthigen Reagentien, oder die erforderlichen Umstände nicht kennen, vielleicht zum Theil auch wohl nie werden kennen lernen.

54. Wenn

54. Wenn wir sagen, dafs sich die Doppelstoffe unter gewifsen Umständen als einfache verhalten, so sagen wir im Grunde nichts anders, als dafs jeder zusammengesetzte Stoff seine eigenthümliche Verwandschaftskräfte habe, denn nur durch diese charakterisirt sich ein *Stoff* als ein solcher.

55. Man kann nicht zweifeln, dafs die Verwandschaftskraft eines zusammengesetzten Stoffs, ein Resultat von den Verwandschaften seiner Bestandtheile sey. Berthollet nennt daher diese Verwandschaft eine *abgeleitete* (affinité resultante), und die Verwandschaftskräfte der Bestandtheile die *Grundverwandschaften* (affinités élémentaires). Der Versuch aber die Entstehung der abgeleiteten aus den Grundverwandschaften, zu erklären, ist ohne Zweifel der schwierigste und feinste Theil von Berthollet's Theorie, und wenn die Bemerkungen, welche dieser grofse Chemiker im vierzehnten Abschnitt über diesen Gegenstand macht, die Sache nicht erschöpfen, so wird man doch nicht umhin können, den Scharfsinn desselben zu bewundern.

56. Die Hauptschwierigkeit der Frage liegt darin, wie es zugehe, dafs ein zusammengesetzter Stoff oft eine sehr wirksame Verwandschaft zeigt, von welcher die Bestandtheile desselben kaum eine Spur zeigen, besonders da die Verwandschaften durch wirkliche Verbindung der Stoffe geschwächt werden (§. 29.). Wir wollen ein einziges Beispiel erwähnen, um das Wesentlichste von Berthollet's Erklärungsart

bemerklich zu machen. Auf welche Art erhält die vollkommene Schwefelsäure ihre starke Verwandschaft zum Wasser, da der Schwefel gar keine, und der Sauerstoff für sich sehr wenig Verwandschaft zum Wasser zu haben scheint?

Berthollet bemerkt zuerst, dafs wahrscheinlich jede zwei Stoffe Verwandschaft gegen einander haben, ob sie gleich in vielen Fällen sich unserer Wahrnehmung entziehen kann. In unserm Fall ist es allerdings denkbar, dafs Schwefel und Wasser eine nicht unbeträchtliche Verwandschaft gegen einander haben können, indem sich begreifen läfst, dafs ihre Verbindung unter allen Temperaturen Hindernifse in dem Aggregatzustand beider Körper findet. Unter dem Frostpunkt sind beide fest; über dem Frostpunkt ist es wenigstens der Schwefel, und in der Temperatur, wo dieser tropfbar wird, ist bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre, das Wasser schon in den elastischen Zustand übergegangen; lauter Umstände, welche eine Vereinigung erschweren oder unmöglich machen können.

Ferner bemerkt Berthollet, dafs, da sowohl die Cohaesionskraft des festen, als die Elasticität des gasförmigen Zustandes die Verwandschaften schwächen, ja bisweilen ganz unwirksam machen können, jede Verwandschaft nothwendig an Wirksamkeit sehr gewinnen müsse, wenn der Stoff in dem sie ihren Sitz hat, in den tropfbaren Zustand versetzt wird.

Aus diesem Grunde kann also in der tropfbaren Schwefelsäure allerdings eine Verwandschaft sehr wirksam seyn, die in dem elastischen Sauerstoff, und in dem festen Schwefel sehr schwach, oder ganz unwirksam ist.

Die unvollkommne Schwefelsäure zeigt bei weiten nicht die starke Anziehung zum Wasser, weil sie selbst für sich gasförmig ist, aber sie zeigt doch mehr Verwandschaft, als ihre beiden Bestandtheile, weil in ihr die Cohaesionskraft des Schwefels vernichtet ist.

57. Entgegengesetzte Umstände werden einen entgegengesetzten Erfolg hervorbringen. Daher müssen z. B. alle krystallisirbare Neutralsalze im festen Zustand unwirksamer seyn, als ihre Bestandtheile; im flüſsigen Zustande aber verliert ihre Wirksamkeit durch die Kraft, die sie auf das Auflösungsmittel verwenden.

58. Man sieht daſs der Hauptpunkt auf welchen man, nach Berthollet, bei Beurtheilung einer abgeleiteten Verwandschaft, seine Aufmerksamkeit richten muſs, der Aggregatzustand ist, in welchem sich die Bestandtheile vor und nach ihrer Verbindung befinden. Doch werden die Grundverwandschaften noch durch mehrere andere Umstände modificirt, welche Berthollet im 14ten Abschnitt umständlich durchgeht, und im 15ten Abschnitt §. 11. (S. 192. f.) summarisch vorlegt.

58. Ohngeachtet sich aber in der That, die Erscheinungen der abgeleiteten Verwandschaft, in den meisten Fällen durch Betrachtungen dieser Art, sehr ungezwungen erklären lassen, so dürfte doch dieser Theil der Theorie, noch anderweitiger Aufklärung bedürfen. Denn mit eben dem Rechte, mit welchem man behaupten kann, daſs die Verwandschaft der zusammengesetzten Stoffe, ein Resultat von den Verwandschaften ihrer Bestandtheile sey, mit eben dem Rechte kann man behaupten, daſs die Cohaesionskraft, oder Elasticität, oder das specifische Gewicht, oder, mit einem Worte, jede Eigenschaft eines zusammengesetzten Stoffs ein Resultat von den Eigenschaften seiner Bestandtheile sey. Betrachtet man aber die gänzliche Veränderung aller Eigenschaften, welche z. B. der Sauerstoff und ein Metall durch ihre Verbindung leiden, so wird man einräumen müssen, daſs es nicht leicht seyn könne diese Veränderung zu erklären. Auch hier wirken vielleicht gewiſse Stoffe mit, die sich unmittelbar allen unsern Sinnen entziehn.

IV.

Ueber die Einwirkung von drei Stoffen auf einander, oder die sogenannte einfache Wahlverwandschaft.

60. Die bisherige Theorie der Einwirkung dreier Stoffe auf einander, reducirt sich beinahe ganz auf den Satz: dafs wenn man zu einer Verbindung zweier Stoffe *AB*, einen dritten gegen *A* verwandten Stoff *C* bringt, nur zwei Fälle statt finden; indem nämlich entweder *B* oder *C* näher mit *A* verwandt sey. Im ersten Fall geschehe keine Zersetzung, im zweiten aber verlasse *A* die Verbindung mit *B*, um sich mit *C* zu vereinigen. Dabei wird angenommen, dafs sich sowohl *B* als *C*, nur in bestimmten quantitativen Verhältnifsen mit *A* verbinde, wodurch also nicht nur die von *B* wirklich vorhandene Menge, sondern auch die zur Zersetzung nöthige Menge von C bestimmt seyn würde. Dafs indessen in jedem Fall, von C weit mehr als aus dieser Vorstellung folgt, und bisweilen ein sehr grofses Uebermaafs angewendet werden müfse, war längst den Chemikern bekannt, und man suchte den Grund, und in der That nicht unrichtig, in äufsern die Zersetzung erschwerenden Umständen. Sehr häufig haben aber schon seit Bergman die Chemiker Erscheinungen beobachtet die jenem Gesetz ganz wiedersprechen, indem man in vielen Fällen wahrnahm, dafs die Verbindung *AB* eben sowohl durch *C*, als die Verbindung *AC* durch *B*, (wenigstens zum Theil)

zersetzt werden könne; aber man ahndete doch keine Unrichtigkeit des Grundsatzes, sondern begnügte sich die abweichenden Erscheinungen durch sinnreiche Hypothesen, so gut es gehen wollte, mit dem Grundsatz zu vereinigen.

61. Berthollet mufste daher, um seine neue Theorie fest zu begründen, jenen Grundsatz von allen Seiten beleuchten, und durch genaue Versuche theils seine Unrichtigkeit, theils die Richtigkeit des an seiner Stelle aufgestellten neuen Grundsatzes zeigen. Diese Untersuchung beschäftigt ihn in dem elf ersten Abschnitten, und nimmt daher den gröfsten Theil seiner Schrift ein. Unsere Absicht kann hier nicht seyn, Berthollets Untersuchungen zu wiederholen. Wir setzen vielmehr voraus, der Leser habe sich schon von der Richtigkeit der neuen Theorie überzeugt, und wolle sich nur unterrichten, wie diese Theorie mit den ersten Begriffen von den chemischen Kräften zusammenhänge.

62. Das neue Grundgesetz, das Berthollet aufstellt, ist folgendes:

Wenn auf die Verbindung AB *ein dritter mit* A *verwandter Stoff* C *wirkt, so besteht die Wirkung der Verwandschaftskraft, abgesehen von allen Nebenkräften, die den Erfolg auf mancherlei Art anders modificiren können, darin, dafs sich* A *zwischen* B *und* C *im Verhältnifs ihrer chemischen Massen* (§. 22.) theilt,

Wir werden sehen, dafs dieses Grundgesetz nichts als eine nothwendige Folge der Erklärungen und Lehrsätze ist, die wir im vorigen über die Verwandschaft aufgestellt haben.

63. Das bleibende Glied der Verbindung *A*, nennt Berthollet *sujet de la combinaison*, welches wir in der Uebersetzung durch *Unterlage der Verbindung* ausgedrückt haben. Man vergleiche die Zusätze zu I. 5. p. 8.

64. Der Beweis unsers Lehrsatzes (62.) läfst sich auf folgende Art führen: I. Man nehme an, dafs der Unterlage *A*, 1) gleiche Theile von *B* und *C* entgegenwirken, 2) dafs die Verwandschaft der beiden Stoffe *B* und *C* gegen *A* völlig gleich sey *), 3) dafs aufser diesen beiden Verwandschaftskräften weiter keine Nebenkraft mitwirke. Unter diesen Voraussetzungen wird *A* durch die gleichen Kräfte von *B* und *C* auf völlig gleiche Art beschäftigt, der Erfolg kann also kein anderer seyn, als dafs *A* sich selbst, oder seine Wirksamkeit zwischen *B* und *C* gleich vertheilt. Bezeichnen wir also die gesammte Kraft welche *A* ausübt, durch den Buchstaben *a*, so wird durch *B* sowohl als durch *C*, $\frac{1}{2}a$ gebunden.

II. Man setze alles wie unter I., nur sey von *B* noch einmal soviel vorhanden als von C, so mufs in

*) Der Fall ist vielleicht in der ganzen Natur nicht wirklich: aber zu einem *Beweis aus Begriffen* ist die blofse Denkbarkeit hinreichend.

der doppelten Quantität von *B* auch doppelt so viel Kraft als in *C* enthalten seyn (§. 21.); folglich wird auch durch *B* ein doppelt so grofser Theil von *a*, als durch *C* gebunden. Also wird *B*, $\frac{2}{3}$ von *a*, und *C*, $\frac{1}{3}$ von *a* binden. Auf eben die Art sieht man ein, dafs wenn *B*, drei-, vier-, fünf- oder mehrmal gröfser als *C* wäre, der Theil von *a*, welcher durch *B* gebunden wird, in eben dem Verhältnifs gröfser seyn würde, als der durch *C* gebundene Theil. Und ganz allgemein wird hieraus folgen: *dafs wenn die Kräfte von* B *und* C *gleich, aber die Quantitäten ungleich sind, a sich allezeit im Verhältnifs dieser Quantitäten theilen müsse.*

III. Man setze nochmals die Quantitäten von *B* und *C* gleich, aber ihre Verwandschaftskräfte gegen *A* ungleich, und zwar z. B. die Kraft von *B* bestimmt noch einmal so stark als die Kraft von *C*, so mufs offenbar wieder *B* doppelt so viel als *C* wirken, also wird *B*, $\frac{2}{3}$ von *a*, und *C*, $\frac{1}{3}$ von *a* binden. Wäre die Kraft von *B*, drei-, vier-, oder mehrmal gröfser, als die Kraft von *C*, so würde, auch der durch *B* gebundene Theil von *a* eben so vielmal gröfser seyn, als der durch *C* gebundene Theil. Und man sieht leicht, dafs durch fortgesetzte Schlüfse dieser Art, ganz allgemein der Satz folge: *dafs, wenn die Quantitäten von* B *und* C *gleich, ihre Kräfte aber ungleich sind, a sich in dem Verhältnifs dieser Kräfte theilen müsse.*

IV. Verbindet man die Sätze II. und III. so folgt durch einen leichten arithmetischen Schlufs: *dafs,*

wenn sowohl die Quantitäten als die Kräfte von B *und* C *ungleich sind, sich a im zusammengesetzten Verhältnifs beider theilen werde.* Denn wenn z. B. die Kraft von *B* wegen der Quantität von *B* durch 3, und wegen der innern Stärke der Kraft durch 4 ausgedrückt werden müfste, so sieht man leicht, dafs sie in beiden Rücksichten zugleich, durch das Produkt von 3 und 4, also durch 12 ausgedrückt werden müfste. Da aber Berthollet das Produkt des Gewichts und der Verwandschaftskraft die *chemische Masse* nennt (§. 22.), so läfst sich der Satz auch auf folgende Art ausdrücken: *wenn zwei Stoffe* B *und* C, *auf eine Unterlage* A *wirken, so theilt sich diese, oder ihre Kraft a theilt sich, im Verhältnifs der gegenwirkenden chemischen Massen;* (so fern nämlich der Erfolg nicht durch mitwirkende Kräfte anders bestimmt wird).

65. Es ist also in der That der Hauptsatz von Berthollets Theorie nichts anders, als eine nothwendige Folge des schärfer bestimmten Begriffs von Verwandschaftskraft. Wir haben oben (§. 21. 26.) gezeigt, dafs die bisherige Vorstellung von der Verwandschaft etwas widersprechendes in sich schliefst. Eben dieses Widersprechende zeigt sich auch in der bisherigen Theorie von den Erscheinungen der einfachen Wahlverwandschaft (§. 59.). Denn es ist in der That widersprechend, dafs von zwei entgegengesetzt wirkenden Kräften, die beide von bestimmter Gröfse sind, die eine alles, und die andere gar nichts wirken, ja dafs die erste durch die letzte gar nicht einmal geschwächt werden soll.

66. Um Misverständnifsen in Ansehung des Satzes, und seiner Anwendung vorzubeugen, werden folgende Anmerkungen nicht überflüfsig seyn.

a) Es ist ein Grundgesetz der Mechanik, dafs jeder in Bewegung gesetzte Körper, seine Bewegung geradlinig und gleichförmig so lange fortsetzet, bis eine andere Kraft seine Geschwindigkeit oder Richtung abändert. Es würde Misverständnifs dieses Grundgesetzes seyn, wenn Jemand ein adaequates Beispiel für diesen Satz, in der Wirklichkeit aufsuchen wollte: denn man müfste einen Körper aus der Natur heraus versetzen, wenn man ihn dem Einflufs aller fremden Kräfte entziehen, und ihn in eine Lage versetzen wollte, wo seine Bewegung durch nichts weiter, als durch sein Verharrungsvermögen bestimmt wäre. Auf der andern Seite aber, würde es nicht weniger Misverständnifs seyn, wenn man darum jenes Grundgesetz für unnütz, oder auch nur für unsicher halten wollte. Es ist für die Mechanik unentbehrlich, denn um das zusammengesetzte Spiel mehrerer Naturkräfte richtig zu beurtheilen, mufs man nothwendig die Gesetze jeder einzelnen Kraft kennen. Es ist nichts weniger als unzuverläfsig: denn jede Bewegung die uns vorkommen kann bestätigt es, weil keine richtig beurtheilt werden kann, wenn man nicht jenes Gesetz zum Grunde legt.

Die Anwendung auf unsern Fall ist leicht. Berthollets Satz nimmt auf nichts als auf die Ver-

wandschaftskräfte von *B* und *C* gegen *A* Rücksicht. Er enthält also ein Grundgesetz der Verwandschaftskraft, rein und unvermischt von allem Einfluſs mitwirkender Kräfte. Es würde daher Misverständniſs seyn, ein vollkommen adaequates Beispiel zu dem Satz in der Wirklichkeit aufzusuchen. Aber es würde nicht weniger Misverständniſs seyn, wenn man deswegen den Satz für unanwendbar, oder unsicher halten wollte; da Berthollet gezeigt hat, daſs er, verbunden mit der Beachtung aller mitwirkenden Kräfte, zu einer sehr genugthuenden Erklärung aller chemischen Erscheinungen führe.

b) Das passendste Beispiel würde eine Mischung von drei Stoffen seyn, wenn vor und nach der Mischung alles flüſsig bliebe. In diesem Fall aber könnte von einer wirklichen, und materiellen Theilung der Unterlage *A* nicht die Rede seyn, da alles nach der Mischung eine völlig gleichartige Flüſsigkeit seyn würde. Nur die Kraft von *A*, ist zwischen *B* und *C* in dem Verhältniſs getheilt, in welchem *B* und *C* auf *A* wirken, d. h. im Verhältniſs ihrer chemischen Massen. Dieſs ist der Grund, warum wir in dem Beweis des Satzes uns immer des Ausdrucks bedient haben, die *Wirksamkeit* von *A* sey getheilt.

67. Aus diesen Anmerkungen muſs man einsehen, daſs ein vollständsger Beweis dieses Satzes *a posteriori*, in einem synthetischen Vortrag noch unmög-

licher sey, als oben §. 26 und 27. Denn das passendste Beispiel des Satzes, würde, wie gesagt, nur ein solches seyn, wo nach geschehener Mischung alles flüssig bleibt. Aber in diesem Fall würde es sogar an einem unmittelbaren Kennzeichen fehlen, aus welchem man abnehmen könnte, in welchem Verhältnifse die Wirksamkeit der Unterlage getheilt wäre *). Wollte man aber die Verbindungen AB

*) Oft ist der Rechnung möglich, was der unmittelbaren Beobachtung unmöglich ist. Es lassen sich in der That Fälle angeben, wo man die Verhältnifse einer flüfsigen Mischung von drei Stoffen finden kann, ohne die Verbindungen abzusondern. Ich will z. B. annehmen, man habe Auflösungen von (ätzendem) Kali, Natron, und Schwefelsäure, von genau bekannten Gehalt vorräthig. Man mische zuerst (weil die Ordnung der Arbeit willkührlich ist), beliebige, aber genau abgemessene Quantitäten von Kali und Natron, und neutralisire diese Mischung aufs genauste mit Schwefelsäure. Man wiederhole diesen Versuch, mit der Abänderung, dafs man zuerst Kali und Natron in einem andern Verhältnifse mischt, so kann man aus der Menge der Schwefelsäure die in beiden Versuchen erforderlich war, durch Rechnung finden, wie die Wirksamkeit der Schwefelsäure in beiden Versuchen, zwischen den beiden Grundlagen getheilt ist. Die Möglichkeit dieser Berechnung gründet sich auf die Beständigkeit der Neutralitätsverhältnifse. Im ersten Versuch sey die Quantität des Kali A, des Natron B, der Schwefelsäure C; von der letzten haben sich x mit A, folglich $C - x$ mit B verbunden. Für den zweiten Versuchen mögen die Buchstaben a, b, c und y respective eben das seyn, was im ersten Versuch A, B, C und x war. We-

und AC absondern, so würde man fremde Kräfte zu Hülfe nehmen müssen, welche vielleicht dieses Verhältnifs wieder abändern könnten. Der eigentliche und vollständige Beweis a posteriori, liegt also blofs in einer gleichförmigen Erklärung aller chemischen Erscheinungn, vermittelst dieses Grundsatzes, verbunden mit sorgfältiger Betrachtung aller mitwirkenden Kräfte.

68. Wir würden nun, nach der Ordnung des synthetischen Vortrags zeigen müssen, durch was für Kräfte und Umstände, und auf welche Art, bei der Einwirkung dreier Stoffe auf einander, der Erfolg anders modificirt werden könne, als er blofs vermöge der beiden Verwandschaftskräfte, die einzig und allein bei dem obigen Grundgesetz in Betrachtung gezogen worden, seyn sollte. Da aber die Erörterung dieser Modificationen den Hauptinhalt von Berthollets Schrift ausmachen, und vom vierten bis elften Abschnitt sehr vollständig auseinander gesetzt werden, so würden wir hier nichts als einen Auszug aus den genannten Abschnitten liefern können, und begnügen uns daher, den Leser auf jene Abschnitte zurück zu weisen.

gen der Beständigkeit der Neutralitätsverhältnifse wird man also haben: $x : A = y : a$, desgleichen $C - x : B = c - y : b$. Diese Proportionen geben zwei Gleichungen, aus denen sowohl x als y gefunden werden kann. Man findet durch eine leichte Rechnung

$$x = \frac{Bc - bC}{aB - Ab} A; \qquad y = \frac{Bc - bC}{aB - Ab} a.$$

69. Wir bemerken bloſs im allgemeinen, daſs sich die modificirenden Kräfte unter folgende Titel bringen lassen.

I) *Cohaesionskräfte* (wohin auch Unauflöslichkeit gehört), die jedem einzelnen der drei Stoffe *A*, *B*, *C*, oder den aus ihnen möglichen Verbindungen *AB*, *AC* und *BC*, nach Maſsgabe ihrer Mischungsverhältniſse (§. 40—44.) eigen seyn können.

II) *Elasticitäten*, die wiederum die einzelnen Stoffe oder ihre Verbindungen, vor der Mischung haben, oder durch dieselbe erlangen können.

III) *Die Wärme*, welche vielleicht bloſs die beiden vorigen Kräfte modificirt, vielleicht auch durch eine eigene Verwandschaftskraft auf die Stoffe, und ihre Verbindungen wirkt (§. 45 — 51.).

IV) Endlich gehören dahin auch solche *Verwandschaftskräfte* die bei dem allgemeinen Grundsatz nicht in Betrachtung gezogen worden. Denn da oben (§. 62 — 66.) bloſs die beiden Verwandschaften von *B* und *C* gegen die Unterlage betrachtet worden, so ist klar, daſs 1) auch zwischen *B* und *C* selbst eine Verwandschaftskraft wirksam seyn könne, und diese Kraft ist es ohne Zweifel der wir die Entstehung aller Tripelsalze verdanken, obgleich auch da, wo wirklich nur Doppelsalze entstehen, diese Kraft nicht ganz müſsig ist, indem von ihr hauptsächlich die unkrystallisirbaren Rückstände herrühren, welche (in Fällen der sogenannten einfachen Wahlverwandschaft) immer zerflieſsbare Tripelsalze sind;

2) Besonders aber gehört hierher noch die Wirkung der Auflösungsmittel, welche wie Berthollet im neunten Abschnitt sehr richtig zeigt, allezeit durch ihre Verwandschaftskraft gegen die aufgelösten Stoffe wirken, und daher keine blofs passive Rolle spielen. 3) Befindet sich unter den Stoffen *A*, *B*, *C* ein oder der andere zusammengesetzte Stoff, so können in gewissen Fällen auch die Grundverwandschaften seiner Bestandtheile eine Rolle spielen, wie dieser Fall z. B. bei der Fällung der Metalle durch einander vorkommt *).

Diese Bemerkungen bezeichnen wenigstens die schicklichste Ordnung, in welcher dieser Theil der Theorie synthetisch vorgetragen werden könnte.

*) Beiläufig bemerken wir hier noch, dafs die Auflösung eines Metalls in einer Säure unter den Fall der einfachen Wahlverwandschaft gehört: denn der Sauerstoff der Säure, oder des Wassers theilt sich zwischen dem Metall, und dem Grundstoff der Säure, oder des Wassers, woraus sich mit Rücksicht auf die Elasticitäten der dabei vorkommenden Stoffe, alle Erscheinungen leicht erklären lassen. Dagegen gehört die Auflösung eines Metalloxyds in einer Saure, wenn keine Veränderung in der Oxydation vorgeht, in den Abschnitt von der Einwirkung zweier Stoffe auf einander, indem sich hier die Säure und das Oxyd, wie einfache Stoffe verhalten.

V.

Ueber den Begriff der Sättigung.

70. Ehe ich von der Einwirkung von vier oder mehr Stoffen auf einander redete, wird es zweckmäfsig seyn, einen wichtigen Begriff der neuen Theorie, den Begriff der *Sättigung* zu erklären, den ich bisher zu brauchen absichtlich vermieden habe *), ob er gleich schon bei der Lehre von der Einwirkung zweier Stoffe auf einander hätte erklärt werden können; aber es würde dort schwerer gewesen seyn, den ganzen Umfang seiner Anwendbarkeit bemerklich zu machen.

71. Wer das was in den Handbüchern, z. B. Macquers Wörterbuch über den Begriff der *Sättigung* gesagt wird, mit Aufmerksamkeit erwägt, wird leicht einräumen, dafs es sehr schwer, oder vielmehr unmöglich sey, nach der bisherigen Theorie etwas scharfbestimmtes bei diesem Worte zu denken; ja man wird Mühe haben den bisherigen Gebrauch des Worts von Widersprüchen frei zu sprechen, wie besonders der Ausdruck *Uebersättigung* zeigt. Auf keinen Fall kann das Wort in seiner bisherigen Bedeutung ferner gelten, weil sich diese auf den falschen Satz gründet, dafs verwandte Stoffe sich nicht in allen Verhältnifsen mit einander verbinden.

72. Ber-

*) Eine einzige Stelle §. 29. S. 283. ausgenommen, wo er kein Mifsverständnifs machen konnte.

72. Berthollet braucht das Wort Sättigung in einem andern Sinn. Der Begriff den er ihm unterlegt ist klar, äufserst bestimmt, und für die Theorie von grofser Wichtigkeit. Es würde daher Eigensinn seyn, wenn man sich gegen eine solche Berichtigung sträuben wollte.

73. Wenn zwei, drei, oder mehrere Stoffe aufeinander wirken, so dauert die Wirkung in keinem Fall ohne Ende fort, sondern es tritt ein Zeitpunkt ein, wo alles, was *unter diesen Umständen* gewirkt werden konnte, vollendet ist, wo also keine weitern Zersetungen, oder Zusammensetzungen vorgehn, sondern alles in dem Zustand bleibt zu welchem es gelangt ist. Diefs ist der Zustand, welchen Berthollet den *Zustand der Sättigung* nennt.

In diesem Sinn ist also Sättigung nichts weniger, als ein absoluter und unveränderlicher Zustand, sondern er hängt von den ganz individuellen Umständen, Verhältnifsen und Kräften ab, die bei einer Operation wirksam sind, und ändert sich, sobald sich diese ändern. Man sieht, wie weit sich dieser Begriff von dem bisherigen Gebrauch des Wortes entfernt.

74. Sättigung ist also in der Chemie etwas ähnliches, als Gleichgewicht in der Mechanik. Doch unterscheiden sie sich dadurch, dafs das Gleichgewicht eine völlige Gleichheit der einander entgegenwirkenden Kräfte erfordert, da hingegen Sättigung auch zwischen den ungleichsten Kräften (z. B. 1000

Gran Schwefelsäure, und 1 Gran Kali) statt findet. Die Sättigung ist nämlich da, sobald sich zwei Stoffe völlig gleichförmig durchdrungen, und vereinigt haben, d. h. sobald die Mischung homogen geworden ist. In diesem Zustande aber sind nicht die gegenwirkende Kräfte selbst gleich, sondern *ihr Verhältnifs ist in allen Theilen der Mischung gleich.*

Da nun die chemische Masse eines Stoffes das Maafs seiner gesammten Kraft ist (§. 22.), so ist *Sättigung der Zustand, wo das Verhältnifs der einander entgegenwirkenden chemischen Massen in allen Theilen der Mischung gleich grofs ist.*

75. Das bestimmte Verhältnifs der gegenwirkenden chemischen Massen in einer Mischung, nennt Berthollet, einen *Grad der Sättigung.* Folglich haben zwei Mischungen *gleiche* Grade der Sättigung, wenn das Verhältnifs der gegenwirkenden chemischen Massen in beiden gleich ist.

76. Man mufs *Sättigungsverhältnifs,* und *Mischungsverhältnifs* nicht verwechseln. Das letzte ist das Verhältnifs der mechanifschen Massen (Gewichte) der Bestandtheile, das erste ist das Verhältnifs der chemischen Massen.

77. Um den wichtigen und sehr folgereichen Begriff der Sättigung anschaulicher, und seinen Gebrauch geläufiger zu machen, setzen wir einige vermischte Anwendungen desselben hinzu:

a) Wenn zu einer Verbindung *A*B ein dritter gegen *A* verwandter Stoff *C* hinzugesetzt wird, so dafs sich, nach §. 62. die Kraft der Unterlage *A* im Verhältnifs der chemischen Massen von *B* und *C* theilt, so stehen nach vollendeter Wirkung die beiden Verbindungen *AB* und *AC*, aus welchen man sich die ganze Flüssigkeit gemischt vorstellen kann, *in gleichen Graden* der Sättigung. Denn die Kraft von *A* ist nichts anders als seine chemische Masse (§. 22.); theilt sich aber diese im Verhältnifs der chemischen Massen von *B* und *C*, so ist klar, dafs in der Verbindung *AB*, die chemische Masse von *A*, sich zur chemischen Masse von B, eben so verhält als in der Verbindung von *AC*, die chemische Masse von *A* zur chemischen Masse von *C*. Eben wegen der Gleichheit dieser Verhältnifse mischt sich alles zu einer einzigen gleichartigen Flüssigkeit, in welcher durch die blofsen Verwandschaftskräfte keine weitere Zersetzung erfolgen kann.

b) Wenn zwei neutrale Salze *AB*, und *AC*, die eine gemeinschaftliche Säure oder Grundlage haben, gemischt werden, so lehrt die Erfahrung, dafs die Mischung *ABC* in allen Fällen auch neutral bleibt. Daraus folgt, dafs alle Neutralsalze auf einer gleichen Stufe der Sättigung stehen, d. h. dafs sie alle einerlei Sättigungsverhältnifs (75.) haben. Diefs Verhältnifs ist höchstwahrscheinlich, das Verhältnifs der Gleichheit, weil in einem völlig neutralen Salze, die Säure gerade eben so viel auf die Grund-

lage, als die Grundlage auf die Säure zu wirken scheint *).

c) Wenn man zu einer bestimmten Quantität Kalkerde, Salzsäure gieſst, so löst sie sich, unter bekannten Erscheinungen, allmälig auf. Fährt man fort immer mehr Säure zuzusetzen, so kann man die Mischung nicht nur bis zur Neutralität bringen, sondern bis zu jedem verlangten Grad der Sättigung mit Säure übersetzen.

d) Kehrt man die Arbeit um, und trägt die Kalkerde in eine abgemessene Menge Säure, so kann man zwar auch die Mischung nicht nur zur Neutralität bringen, sondern auch bis zu einer starken alkalischen Reagenz mit der Grundlage übersetzen. Aber die Sättigung hat doch auf dieser Seite, und bei dieser Methode, eine bestimmte Gränze: denn die durch Sättigung geschwächte Verwandschaft kann zuletzt die Cohaesionskraft der Kalkerde nicht mehr überwältigen.

e) Wenn man zu einer Quantität kohlensaurer Kalkerde Salzsäure gieſst, so vertheilt sich jedes Theilchen Kalkerde, das von der Salzsäure ergriffen

*) Ist das letzte richtig, so ist Neutralität in der That etwas, das bei allen chemischen Verbindungen vorkommt: nur würde es bei vielen Verbindungen an einen äuſsern Kennzeichen derselben fehlen. Man vergl. oben §. 40. S. 289.

wird, augenblicklich zwischen ihr und der Kohlensäure zu gleichen Graden der Sättigung (a). In so großem Ueberschuſs nun die Salzsäure wirksam ist, in ein eben so überschüſsiges Verhältniſs wird die Kohlensäure versetzt In diesem Zustand aber ist die Kraft der Kalkerde zu schwach ihre Elasticität zu binden, daher entweicht sie, und überläſst der Salzsäure alle Kalkerde, die dann, wie bei (c), bis zu jedem Grad der Sättigung mit Säure überladen werden kann.

f) Macht man den Versuch (e) umgekehrt, und trägt allmälig immer mehr Kalkerde in eine bestimmte Menge Säure, so ist die erste Wirkung wie bei (e). Aber die Säure kann auf diesem Wege mit der Grundlage nur bis zu einem bestimmten Grad der Sättigung gebracht werden, obgleich aus einem andern Grund als bei (d). Sobald nämlich die salzsaure Kalkerde zu eben dem Grad der Sättigung gelangt ist, der bei der kohlensauren Kalkerde statt hat, so muſs die chemische Wirkung still stehen. Es kann sich vielleicht eine Quantität kohlensaurer Kalkerde in der Flüssigkeit auflösen, aber sie wird sich ruhig mit der Flüssigkeit mischen, und die Kohlensäure die sie enthält kann nicht entweichen, weil sie auf eben dem Grad der Sättigung bleibt, den sie vor der Mischung hatte.

g) Da alle Verbindungen der Kohlensäure mit den alkalischen Erden, unauflöslich, oder schwerauflöslich sind, so kann man die Frage aufwerfen: wie

kann man wissen, ob eine solche Verbindung neutral sey, oder nicht. Der Versuch (f) zeigt hierzu ein bequemes und sicheres Mittel, indem man nur versuchen darf, bis zu welchen Grade, eine Quantität Salzsäure, durch eine solche kohlensaure Erde gesättigt werden könne.

VI.

Ueber die Einwirkung von vier Stoffen auf einander, oder die sogenannte doppelte Wahlverwandschaft.

78. Obgleich die Sätze die wir hier vorzutragen haben, von sehr allgemeiner Anwendbarkeit sind, so wird es doch für den gegenwärtigen Zweck hinreichend seyn, wenn wir uns hauptsächlich auf den Fall der sogenannten doppelten Wahlverwandschaft, d. h. auf die Wirkungen der Verwandschaftskräfte bei der Mischung zweier Doppelsalze, beschränken; da bei diesem die Grade der Sättigung, und die daraus entspringenden Wirkungen sich leichter, als bei andern Arten von Verbindungen erkennen, und bestimmen lassen.

79. *Wenn zwei flüssige Doppelsalze von gleichen Sättigungsverhältnissen gemischt wer-*

den, so erfolgt durch die bloſsen Verwandschaftskräfte durchaus keine Zersetzung, oder Vertauschung der Grundlagen, sondern es mischt sich alles zu einer einzigen gleichartigen Flüssigkeit.

Auch dieser Lehrsatz läſst sich als bloſse Folgerung dessen, was in den Abschnitten IV. und V. vorgetragen worden, a priori beweisen.

Die beiden Doppelsalze mögen *AB* und *CD* heiſsen, wo *A* und *C* Säuern, *B* und *D* die Grundlagen seyn mögen, und zwar sollen die Buchstaben *A*, *B*, *C*, *D* bestimmt die chemischen Massen der vier Stoffe vorstellen. Man nehme nun in Gedanken vor der Mischung, aus dem Doppelsalz *CD* den Stoff *D* hinweg, und setze statt dessen eine eben so groſse chemische Masse des Stoffs *B*, welche wir *b* nennen wollen, so werden die Salze *AB* und *Cb* vermischt, eine homogene Flüssigkeit ohne alle Zersetzung bilden §. 62. S. 310 verglichen mit §. 77. a. und b.). Nimmt man nun in Gedanken die chemische Masse *b* aus der Mischung wieder weg, und setze statt derselben die ihr gleiche chemische Masse *D*, so geht offenbar in dem Verhältniſs der Kräfte keine Veränderung vor, war also vorher der Zustand der Sättigung da, so muſs er auch jetzt noch da seyn.

80. Ueber einen Beweis dieses Satzes, a posteriori, lassen sich ähnliche Betrachtungen, als oben §. 27. S. 281 desgleichen §. 66. u. 67. S. 314 anstellen. Doch giebt es eine Thatsache, die in der That einen sehr

bündigen und evidenten Erfahrungsbeweis unsers Satzes enthält; die Thatsache nämlich von welcher Berthollet am Ende der ersten Fortsetzung S. 227 f. redet, daſs bei Vermischung von zwei oder mehreren neutralen Salzen nie eine Aenderung in dem Grade der Sättigung wahrgenommen wird. Setzt man also, daſs bei einer Mischung neutraler Salze, nur eine so groſse Menge des Auflösungsmittels vorhanden sey, daſs keine überwiegende Cohaesionskraft zur Wirksamkeit kommen kann, so ist klar, daſs die Verwandschaftskräfte für sich, unserm Satz gemäſs, nichts weiter als eine homogene Mischung aller Bestandtheile hervorbringen können.

81. Es schlieſsen sich an diesen folgenreichen Satz, eine Menge von Betrachtungen an, die wir aber mehr berühren, als ausführen können. Dahin gehört zunächst der Hahnemannische Grundsatz, daſs alle Zersetzungen und Umtauschungen der Grundlagen bei der doppelten Wahlverwandschaft nicht durch die Verwandschaftskräfte der Stoffe bestimmt werden, sondern von ihrer verschiedenen Auflösbarkeit, d. h. von den Cohaesionskräften die bei der gleichen Durchdringung gewisser Stoffe wirksam werden, abhängig sind (S. 186); womit aber die nähern Bestimmungen und scharfsinnigen Bemerkungen zu verbinden sind, welche Berthollet im 12ten Abschnitt, und in der ersten Fortsetzung seiner Schrift mitgetheilt hat.

82. Ferner liegt in unserm Satz eigentlich der entscheidende Beweis, daſs die Verwandschaftskräfte

ver-

vermittelst der Neutralitätsverhältnifse gemessen werden können. Denn wenn bei der Vermischung neutraler Salze nie eine Zersetzung durch Verwandschaftskräfte erfolgen kann, so müssen alle neutrale Verbindungen, ohne alle Ausnahme, gleiche Sättigungsverhältnifse haben. Haben sie diese, so müssen z. B. die chemischen Massen, von Schwefelsäure und Salpetersäure, durch welche 100 Gran Kali neutralisirt werden, gleich seyn; und wenn sie gleich sind, so müssen sich ihre respectiven Verwandschaften gegen Kali, verkehrt wie ihre Gewichte verhalten. Hier schliefst sich ferner der gröfste Theil der Bemerkungen an, die ich oben S. 229 ff. vorgetragen habe.

83. Die Bemerkungen des vorigen §. führen ferner auf neue Mittel unsern Satz, und durch ihn die Richtigkeit der ganzen neuen Theorie durch Versuche zu prüfen. Denn wenn man durch genau bestimmte Neutralitätsverhältnifse, die Verwandschaft aller Säuern und Alkalien kennt, so ist man im Stande die chemische Masse von jeden Gewicht einer Säure oder Grundlage zu bestimmen. Kann man diefs, so ist es möglich Versuche über alle Sätze, nicht blofs bei neutralen Mischungen, sondern unter allen beliebigen Sättigungsverhältnifsen anzustellen, wodurch offenbar die ganze Theorie auf sehr mannigfaltige Art wird geprüft werden können.

84. Wenn zwei Salze von ungleichen Sättigungsverhältnifsen vermischt werden, so ist in einem der

beiden Salze ein gewifser Theil der Säure als überschüfsig anzusehen. Dieser fängt an auf das zweite Salz zu wirken, und befindet sich also gegen die Bestandtheile desselben in dem Fall der einfachen Wahlverwandschaft. Es wird sich folglich die Grundlage des zweiten Salzes, zwischen seiner eigenen Säure und jenem Ueberschufs theilen, und es werden also gleichsam drei Salze entstehen, 1) aus der rückständigen Säure des ersten Salzes, nebst der dazu gehörigen Grundlage, 2) aus der abgeschiedenen Säure des ersten Salzes, nebst einem Theil von der Grundlage des zweiten, 3) aus den rückständigen Bestandtheilen des zweiten Salzes. Die Gröfse der abgeschiedenen Theile von der Säure des ersten und der Grundlage des zweiten Salzes, ist dadurch bestimmt, dafs die Sättigungsverhältnifse dieser drei Salze gleich seyn müssen *).

*) Die Salze mögen AB und CD seyn; A und C sollen die Säuern, B und D die Grundlagen, A, B, C, D die chemischen Massen der vier Stoffe seyn. Nun sey A in Vergleichung mit dem Verhältnifs $C : D$ überschüfsig, so wird ein gewifser Theil von A, den wir x nennen wollen, auf das Salz CD, nach dem Gesetz der einfachen Wahlverwandschaft (62.) wirken, und mit B, wird $A-x$ verbunden bleiben. Es wird sich daher D, zwischen x und C im Verhältnifs $x : C$ theilen. Man nenne den Theil von D der sich mit x verbindet y, so bleibt $D-y$ mit C verbunden. Nun müssen die drei Verhältnifse 1) $A-x : B$; 2) $x : y$; 3) $C : D-y$ gleich seyn. Aus den zwei Proportionen die hierin liegen, findet man

85. Auf eben die Art, wie sich die Wirkung der Verwandschaft zwischen zwei Doppelsalzen bestimmen läſst, läſst sie sich auch für jede gröſsere Anzahl derselben bestimmen. Stehen sie alle auf gleichem Grade der Sättigung, so geschieht gar keine Zersetzung, sondern sie mischen sich bloſs zu einer gleichartigen Flüssigkeit. Sind sie aber von verschiedenen Verhältniſsen, so vertheilt sich alles was überschüſsig ist, zwischen den entgegenwirkenden Grundlagen oder Säuern, so lange bis lauter Salze von gleichen Sättigungsverhältniſsen in der Mischung sind.

86. Man sieht also, daſs die Verwandschaftskräfte höchstens partielle Zersetzungen, in keinem einzigen Fall aber eine wirkliche Ausscheidung eines einfachen, oder eines Doppel- oder Tripelsalzes bewirken können. Alle Ausscheidungen werden daher bloſs durch Cohaesionskräfte, oder Elasticitäten bewirkt. Soll also die Theorie der chemischen Erscheinungen zur Vollkommenheit gebracht werden, so ist klar, daſs man die Gesetze nach welchen diese Kräfte bei chemischen Erscheinungen wirken, untersuchen müsse, um ihre Wirkungen ausmessen, und dem Calcul unterwerfen zu können. Denn was die Wirkungen der Verwandschaft betrifft, so kann man in der That sagen, daſs Berthollet zu einer genauen

$x = \frac{AD - BC}{B + D}$; und $y = \frac{AD - BC}{A + C}$ und das gemeinschaftliche Sättigungsverhältniſs $x : y = A + C : B + D$

Kenntniſs ihrer Wirkungen nicht nur die Bahn gebrochen habe, sondern daſs es durch seine Arbeit möglich geworden ist, die Theorie schon in einer gewiſsen Vollständigkeit vorzutragen. Und richtet man seinen Blick auf das Gebiet der ganzen Chemie, so scheinen in der That nur zwei Klassen von Erscheinungen übrig zu seyn, auf welche die vorgetragene Theorie gar nicht, oder nicht mit Sicherheit anwendbar seyn dürfte. Ich rechne dahin, 1) das ganze Gebiet der organisch - chemischen Erscheinungen, 2) unter den nichtorganischen Erscheinungen diejenigen, bei welchen (wie z. B. bei dem Verbrennen), der Wärmestoff, vielleicht auch der Lichtstoff, oder andere unsperrbare Stoffe eine wichtige Rolle spielen.

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Berthollet, Claude-Louis,

Claude Louis Berthollet über die Gesetze der Verwandschaft in der Chemie

Berlin 1802

Chem. 27 m
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10071984-5